

Perrhenate mit dreiwertigen Metallen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Sven Grupe
aus Monheim am Rhein

Köln 2002

für Heike

Berichterstatter: Priv. Doz. Mathias S. Wickleder
Prof. Gerd Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 06.12.2002

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von
August 2000 bis April 2002
am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
Unter Anleitung von Priv. Doz. Mathias S. Wickleder durchgeführt.

Herrn Priv. Doz. Mathias S. Wickleder danke ich herzlich für seine Unterstützung
sowie für sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Abstract

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die systematische Untersuchung von Perrhenaten der Selten-Erd-Elemente, um eine Grundlage für den strukturellen Vergleich mit den entsprechenden Perchloraten zu schaffen. Darüber hinaus werden auch Untersuchungen an Perrhenaten dreiwertiger Hauptgruppenmetalle präsentiert. Aus wässriger Lösung konnten folgende Perrhenat-Hydrate erhalten werden: $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – I ($M=\text{La}$, Pr , monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$, $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 9$), $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – II ($M = \text{Nd}$, Sm , Gd , Tb , Dy , orthorhombisch, $Pna2_1$, $Z = 4$, $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 9$), $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – III ($M = \text{Y}$, Er , Tm , monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$, $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 8$), $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – IV ($M = \text{Nd}$, Ho , Er , Yb , Lu , triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 8$), $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{La}$, Ce , monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$, $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 9$), $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 4$, $\text{CN}(\text{Sc}^{3+}) = 7$). An den Tetrahydraten wurden sowohl thermische Analysen als auch IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Des Weiteren konnten die wasserfreien Perrhenate $\text{Na}_{0,75}\text{M}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ ($M = \text{Y}$, La-Nd , Sm , Gd , Tb , Lu , hexagonal, $P6_3/m$, $Z = 2$, $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 9$) dargestellt werden, die sich als Additions-Substitutions-Variante des UCl_3 – Typs mit komplexen Anionen auffassen lassen. Mit Nd_3ReO_8 (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$, $\text{CN}(\text{Nd}^{3+}) = 8$) wurde ein weiteres wasserfreies Perrhenat charakterisiert, das als Oxid-Perrhenat gemäß $\text{Nd}_3\text{O}_2(\text{ReO}_6)$ aufzufassen ist und oktaedrische $[\text{ReO}_6]^{5-}$ - Ionen enthält.

Die Perchlorat-Hydrate $M(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{La}$, Pr , orthorhombisch, $\text{Pmn}2_1$, $Z = 2$, $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 9$) und die wasserfreie Verbindung $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ (hexagonal, $P6_3/m$, $Z = 2$, $\text{CN}(\text{Nd}^{3+}) = 9$) konnten durch Entwässerung der entsprechenden Hexahydrate einkristallin dargestellt und charakterisiert werden.

Perrhenate mit den Metallen der 13. Gruppe wurden am Beispiel von $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (monoklin, $C2/c$, $Z = 8$, $\text{CN}(\text{Ga}^{3+}) = 6$) und $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\text{CN}(\text{In}^{3+}) = 6$), jene mit Metallen der 15. Gruppe $(\text{NH}_4)[\text{Sb}(\text{ReO}_4)_4]$ (monoklin, $P2_1$, $Z = 2$, $\text{CN}(\text{Sb}^{3+}) = 5$) und $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\text{CN}(\text{Bi}^{3+}) = 8$) untersucht.

Abstract

The subject matter of this thesis is the systematical investigation of perrhenates of rare earth elements to provide a base for a crystal-chemical comparison with rare earth perchlorates. Furthermore, investigations of perrhenates of trivalent main group metals are presented. From aqueous solution the following perrhenate hydrates were obtained: $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – I ($M=\text{La, Pr}$, monoclinic, $P2_1/c$, $Z = 4$, $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 9$), $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – II ($M = \text{Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$, orthorhombic, $\text{Pna}2_1$, $Z = 4$, $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 9$), $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – III ($M = \text{Y, Er, Tm}$, monoclinic, $P2_1/n$, $Z = 4$, $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 8$), $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – IV ($M = \text{Nd, Ho, Er, Yb, Lu}$, triclinic, $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 8$), $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{La, Ce}$, monoclinic, $P2_1/c$, $Z = 4$, $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 9$), $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (triclinic, $P\bar{1}$, $Z = 4$, $\text{CN}(\text{Sc}^{3+}) = 7$). The tetrahydrates were subject of thermal analysis as well as IR-spectroscopic measurements.

The water free perrhenates $\text{Na}_{0,75}\text{M}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ ($M = \text{Y, La-Nd, Sm, Gd, Tb, Lu}$) (hexagonal, $P6_3/m$, $Z = 2$, $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 9$) were synthesized. They could be comprehended as an addition-substitution-variation of the UCl_3 – type with complex anions. In addition, Nd_3ReO_8 (monoclinic, $P2_1/n$, $Z = 4$, $\text{CN}(\text{Nd}^{3+}) = 8$) was characterized as a further water free perrhenate, which can be understood as an oxid-perrhenate according to $\text{Nd}_3\text{O}_2(\text{ReO}_6)$, containing octahedral $[\text{ReO}_6]^{5-}$ - ions.

The perchlorate-hydrate $M(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{La, Pr}$) (orthorhombic, $\text{Pmn}2_1$, $Z = 2$, $\text{CN}(\text{M}^{3+}) = 9$) and the water free compound $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ (hexagonal, $P6_3/m$, $Z = 2$, $\text{CN}(\text{Nd}^{3+}) = 9$) were synthesized as single crystals by dehydration of the corresponding hexahydrates and finally characterised.

Perrhenates of metals of the third main group were investigated on the examples $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (monoclinic, $\text{C}2/c$, $Z = 8$, $\text{CN}(\text{Ga}^{3+}) = 6$) and $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (triclinic, $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\text{CN}(\text{In}^{3+}) = 6$), those with metals of the fifth main group on the examples of $(\text{NH}_4)[\text{Sb}(\text{ReO}_4)_4]$ (monoclinic, $P2_1$, $Z = 2$, $\text{CN}(\text{Sb}^{3+}) = 5$) und $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (triclinic, $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\text{CN}(\text{Bi}^{3+}) = 8$).

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
II.	Allgemeiner Teil	3
1.	Apparative Methoden	3
1.1.	Die Argon-Handschuhbox	3
1.2.	Die Trocknungsapparatur	3
1.3.	Kieselglasampullen	4
2.	Strukturbestimmung	4
2.1.	Grundlagen der Röntgenbeugung	4
2.2.	Röntgenographische Untersuchungsmethoden	8
2.2.1.	Pulverdiffraktometer	8
2.2.2.	Imaging-Plate-Diffraktometer	8
2.2.3.	Einkristallstrukturbestimmung	9
3.	Thermische Analyse	11
4.	IR-Spektroskopie	11
5.	Verwendete Computerprogramme	12

6. Verwendete Geräte und Chemikalien	13
III. Spezieller Teil	15
1. Einleitung	15
2. Perrhenate der Selten-Erd-Elemente	16
2.1. Hydrate	16
2.1.1.1. Tetrahydrate vom Typ I	18
2.1.1.2. Thermische Analyse der Tetrahydrate vom Typ I	22
2.1.1.3. IR-spektroskopische Untersuchungen der Tetrahydrate vom Typ I	24
2.1.2.1. Tetrahydrate vom Typ II	26
2.1.2.2. Thermische Analyse der Tetrahydrate vom Typ II	30
2.1.2.3. IR-spektroskopische Untersuchungen der Tetrahydrate vom Typ II	32
2.1.3.1. Tetrahydrate vom Typ III	34
2.1.3.2. Thermische Analyse der Tetrahydrate vom Typ III	37
2.1.3.3. IR-spektroskopische Untersuchungen der Tetrahydrate vom Typ III	39

2.1.4.1.	Tetrahydrate vom Typ IV	41
2.1.4.2.	Thermische Analyse der Tetrahydrate vom Typ IV	44
2.1.4.3	IR-spektroskopische Untersuchungen der Tetrahydrate vom Typ IV	46
2.1.5.	Trihydrate vom Typ I	48
2.1.6.	Trihydrate vom Typ II	51
2.2.	Wasserfreie Perrhenate	54
2.2.1.	$\text{NaM}(\text{ReO}_4)_4$ (M= Y, La-Nd, Sm, Gd, Tb, Lu)	54
2.2.2.	Nd_3ReO_8	60
3.	Perchlorate	64
3.1.	Hydrate	64
3.2.	Wasserfreie Perchlorate	69

4. Perrhenate dreiwertiger Hauptgruppenmetalle	72
4.1. Perrhenate mit Metallen der Gruppe 13	72
4.1.1. $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	72
4.1.2. $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	75
4.2. Perrhenate mit Metallen der Gruppe 15	78
4.2.1. $(\text{NH}_4)\text{Sb}(\text{ReO}_4)_4$	78
4.2.2.1. $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	81
4.2.2.1. Thermische Analyse von $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84
5. Vergleich und Ausblick	86
IV. Zusammenfassung	88
V. Literatur	91
VI. Anhang	95

I. Einleitung

Seit die Selten-Erd-Elemente in ausreichender Reinheit und zu erschwinglichen Preisen zu Verfügung stehen, also im Wesentlichen seit der Einführung leistungsstarker und schneller Trennmethode (Säulenchromatographie, Flüssig-Flüssig-Extraktion) in den fünfziger und sechziger Jahren, hat die Kenntnis um die Verbindungen dieser Elemente enorm zugenommen. Doch trotz der unzähligen Arbeiten zur Strukturchemie von Verbindungen der Selten-Erd-Elemente lassen sich nach wie vor interessante Arbeitsgebiete finden und oftmals sind es gerade die einfachen, klassischen Substanzklassen, die nun unzureichend untersucht worden sind. Eines dieser Arbeitsgebiete kann unter der Überschrift „Verbindungen mit komplexen Anionen“ zusammengefasst werden. Es zeigt sich nämlich, dass unser Wissen von den Nitraten, Carbonaten, Sulfaten und Perchloraten, um nur einige zu nennen, gering ist. Dies trifft insbesondere für wasser- oder generell solvensfreie Verbindungen zu, denn nach wie vor sind etwa die Strukturen von Nitraten, $M(NO_3)_3$, oder Carbonaten, $M_2(CO_3)_3$, völlig unbekannt. Wie eine kürzlich erschienene umfangreiche Zusammenfassung zu dieser Thematik zeigt [1], wurden dagegen bei der Charakterisierung von Sulfaten, $M_2(SO_4)_3$, und sogar Perchloraten, $M(ClO_4)_3$, beachtliche Fortschritte gemacht. Es zeigte sich, dass durch geeignete Synthesebedingungen sogar Einkristalle solcher Verbindungen erhalten werden können. Die zunehmende Kenntnis der Strukturchemie von Perchloraten der Selten-Erd-Elemente hat uns nun dazu bewogen, auch entsprechende Perrhenate genauer zu untersuchen.

Das Perrhenat, ReO_4^- , stellt gewissermaßen ein Übergangsmetallhomologes des Perchlorats, ClO_4^- , dar, doch trotz gleicher Gestalt und Ladung kann nicht ohne weiteres auf eine identische Strukturchemie geschlossen werden. Erste Arbeiten zu den Perrhenaten der Selten-Erd-Elemente lassen sich bereits in der Literatur finden, allerdings fehlt eine systematisch angelegte Untersuchung, die als Grundlage für einen strukturchemischen Vergleich mit den Perchloraten dienen könnte. Diese Grundlage zu schaffen ist das Hauptanliegen der vorliegenden Arbeit. Darüber

I. Einleitung

hinaus sollen aber auch Impulse für künftige Entwicklungen gegeben werden. In diesem Sinne werden erste Untersuchungen an Perrhenaten dreiwertiger Hauptgruppenmetalle präsentiert.

Die vorliegende Arbeit beginnt mit der Untersuchung von Perrhenat-Hydraten der Selten-Erd-Elemente (Kapitel 1), gefolgt von Ergebnissen zur Synthese wasserfreier Verbindungen (Kapitel 2). Neue Erkenntnisse zu Perchloraten der Lanthanide werden im Kapitel 3 zusammengefasst, während Kapitel 4 den Übergang zu den Hauptgruppenmetallen markiert, wobei zwischen solchen der Gruppen 13 und 15 unterschieden wird.

Um den Textfluss nicht übermäßig zu unterbrechen, sind detaillierte Angaben über kristallographische Daten und ihre Bestimmung in einem Anhang zusammengefasst. Wesentliche und für die Diskussion notwendige Daten finden sich jedoch auch in den jeweiligen Kapiteln.

II. Allgemeiner Teil

1. Apparative Methoden

1.1. Die Argon-Handschuhbox

Die Handschuhbox ermöglicht das Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen unter Schutzgas. Bei der Handschuhbox handelt es sich um ein gasdichtes Metallgehäuse mit einer Frontscheibe aus Plexiglas. In dieser Frontscheibe befinden sich zwei oder mehr armlange Gummihandschuhe, welche das Arbeiten innerhalb der Box ermöglichen. Reagenzien und Werkzeuge werden durch ein seitlich angeschlossenes Schleusensystem in die Box gebracht. Die Atmosphäre in der Box besteht aus Argon, welches laufend durch eine Umwälz- und Reinigungsanlage von Sauerstoff und Wasser befreit wird.

1.2. Die Trocknungsapparatur

Bei der Trocknungsapparatur handelt es sich um einen einseitig geschlossenen Glaszylinder, welcher genau in einen dafür vorgesehenen Ofen paßt. Der Glaszylinder wird mit einem Glasdeckel, in dem ein langes bis auf den Zylinderboden reichendes Einleitungsrohr eingeschmolzen ist, verschlossen. Am offenen Ende des Zylinders ist des Weiteren seitlich ein Ableitungsrohr angebracht. Mittels des Ableitungsrohres kann nun die gesamte Apparatur evakuiert werden, und das Einleitungsrohr dient zur späteren Belüftung. Alternativ kann über das Einleitungsrohr Argon in die Apparatur strömen und über das Ableitungsrohr der Überdruck entweichen. Die freie Wahl der Atmosphäre und des Temperaturprogramms eröffnet eine große Zahl von Variationsmöglichkeiten.

1.3. Kieselglasampullen

Um eine Feuchtigkeitseinwirkung auf die eingesetzten Edukte und die entstanden Produkte zu vermeiden, wurden einige Reaktionen in Kieselglasampullen durchgeführt. Dazu werden die Edukte in der Argon-Handschuhbox abgewogen und in die Kieselglasampullen überführt. Mit einem Knallgasbrenner werden die Ampullen unter dynamischem Vakuum außerhalb der Handschuhbox verschlossen.

2. Strukturbestimmung

2.1. Grundlagen der Röntgenbeugung [2, 3]

Beim Beschuss eines Elements mit energiereichen Elektronen entstehen Röntgenstrahlen. Man unterscheidet dabei zwischen der kontinuierlichen Bremsstrahlung, die durch Abbremsen der Elektronen im Metall entsteht und der charakteristischen Strahlung, die durch „Herausschlagen“ von Elektronen aus inneren Schalen erzeugt wird, indem die „Leerstelle“ durch Elektronen höherer Schalen aufgefüllt wird, wobei die freiwerdende Energie in Form von Röntgenstrahlung definierter Energie (und damit Wellenlänge) abgegeben wird. Die Wellenlänge dieser Röntgenstrahlung ist mit den Abständen von Atomen in einem Kristall vergleichbar, so dass beim Durchtreten eines Röntgenstrahls durch einen Kristall Beugung erfolgt.

Die Atome aller Netzebenen können die Röntgenstrahlung im Sinne von Bragg reflektieren. Zur konstruktiven Interferenz kommt es, wenn die Röntgenstrahlung an zwei benachbarten Netzebenen reflektiert wird und der Gangunterschied nach der Reflexion ein ganzzahliges Vielfaches n von der Wellenlänge ist.

In solchen Fällen gilt die Braggsche Gleichung:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

mit

n:	Ordnung der Interferenz
λ :	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
d:	Abstand der beugenden Netzebenenschar
θ :	Beugungswinkel

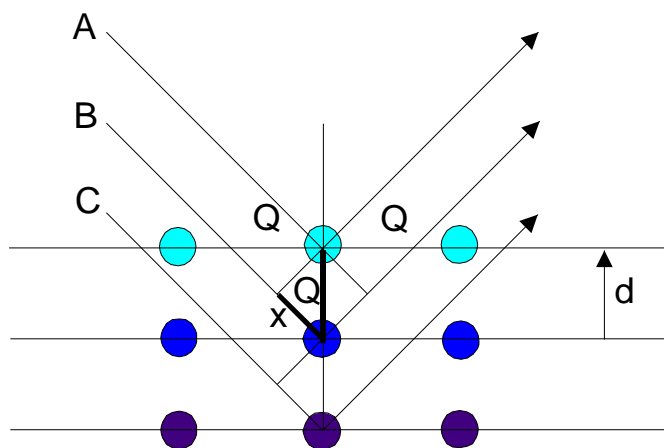


Abb. 1: Die an der Netzebenschar eines Kristalls reflektierten Strahlen interferieren nur dann konstruktiv, wenn der Wellenlängenunterschied zwischen eintretendem und reflektiertem Röntgenstrahl ein ganzzahliges Vielfaches der Röntgenwellenlänge beträgt.

Die Beugung von Röntgenstrahlung an Einkristallen oder Pulvern kann nach der Braggschen Bedingung als Reflexion der Strahlen an den Netzebenen des Kristallgitters aufgefasst werden. Eine besonders einfache Beschreibung der Röntgenbeugung ergibt sich, wenn man statt mit den zweidimensionalen Netzebenen, mit den eindimensionalen Flächennormalen arbeitet. Dabei bestimmt die Richtung der jeweiligen Normalen die Lage der jeweiligen Netzebene. Betrachtet man nun die Länge der Normalen reziprok zu den Abständen der Netzebenen, so ergeben die Endpunkte der Normalen ein Gitter, welches als reziprokes Gitter

II. Allgemeiner Teil

bezeichnet wird. Durch eine einfache Konstruktion hat Ewald eine graphische Darstellung der Braggschen Bedingung im reziproken Raum gegeben. Die Braggsche Gleichung wird in folgender Form geschrieben:

$$\sin \theta = \frac{\lambda/2}{d_{hkl}} = \frac{1/d_{hkl}}{2/\lambda}$$

Konstruiert man in einen Kreis mit dem Durchmesser $2/\lambda$ ein rechtwinkliges Dreieck mit der Hypotenuse durch den Mittelpunkt und eine Kathete mit der Länge $1/d_{hkl}$, so ist der gegenüberliegende Winkel gleich θ . Durch die Einführung des reziproken Gitters mit: $1/d_{hkl} = \sigma_{hkl}$ erhält man die Braggsche Bedingung in folgender Form:

$$\sin \theta = (\lambda/2) \cdot \sigma_{hkl}$$

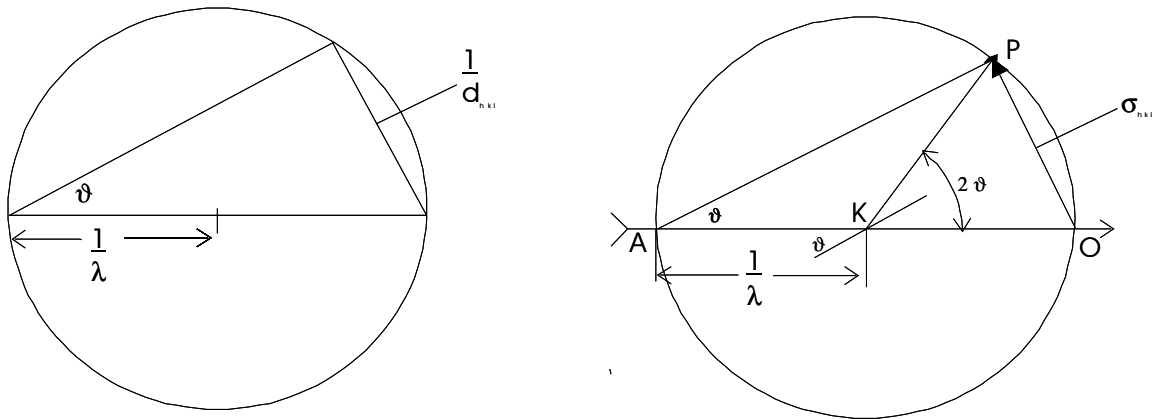


Abb. 2: Die Ewaldsche Konstruktion ermöglicht die graphische Darstellung der Reflexionsbedingung im reziproken Raum.

A: Eintritt des Röntgenstrahls

K: Kristall

O: Ursprung des reziproken Gitters

P: reziproker Gitterpunkt

Nimmt man an, dass die Strecke A-O die Richtung des einfallenden Röntgenstrahls ist, so bildet die Strecke A-P mit dem einfallenden Strahl den Bragg'schen Winkel θ . Befindet sich ein Kristall im Punkt K, also im Mittelpunkt des Kreises, so bildet die reflektierende Netzebene mit dem einfallenden Strahl ebenfalls den Winkel θ . Die Strecke O-P, also σ_{hkl} , steht senkrecht auf der reflektierenden Netzebene.

Zur Interpretation von Röntgenaufnahmen geht man vom Kreis zu einer Kugel, der Ewaldkugel, über.

2.2. Röntgenographische Untersuchungsmethoden

2.2.1. Pulverdiffraktometer

Das Pulverdiffraktometer dient der Messung von Reflexintensitäten. Dabei gibt es eine Reihe verschiedener Möglichkeiten der apparativen Anordnung, um Pulveraufnahmen anzufertigen. Diese unterscheiden sich sowohl in der Präparatanordnung als auch in der Registrierung der Reflexe. Hier kam das Debye-Scherrer-Verfahren zum Einsatz. Dazu wird die zu untersuchende Pulverprobe in einem Markröhrchen in der Mitte eines Drehtisches befestigt und vom Röntgenstrahl durchleuchtet. Die Reflexe werden mit einem ortsempfindlichen Detektor registriert. Die erhaltene Information besteht aus Beugungswinkel und der zugehörigen Intensität. Das Verfahren ist etwas genauer als die Filmverfahren, da hier aufgrund der anderen Detektion keine Fehler beim Vermessen des Filmes auftreten können, die Ungenauigkeiten in der Intensitäts- und Winkelbestimmung zur Folge haben.

2.2.2. Imaging-Plate-Diffraktometer-System, IPDS

Mit Hilfe des Imaging-Plate-Diffraktometer-Systems, kurz IPDS, lassen sich röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen vornehmen. Die Bildplatte des IPDS besteht aus einer mit Eu^{2+} dotierten Schicht aus BaBrF, die in der Lage ist, Röntgenreflexe zu speichern, die anschließend mit einem He/Ne-Laser ausgelesen werden können. Danach werden die Informationen auf der Bildplatte durch Bestrahlung mit weißem Licht gelöscht und damit das Gerät für die nächste Aufnahme vorbereitet. Der Vorteil dieser Methode ist die kurze Messzeit, da bei jeder Belichtung einer Bildplatte eine große Anzahl von Reflexen gleichzeitig erfasst wird.

2.2.3. Einkristallstrukturbestimmung

Die Aufklärung von Kristallstrukturen basiert auf der Möglichkeit, die komplexe Elektronendichtefunktion durch Fouriertransformation in Einzelwellen $F_0(hkl)$ zu zerlegen. Kennt man die Fourierkoeffizienten mit der Amplitude F_{hkl} und die Phase $e^{i\varphi}$, so läßt sich durch Fouriersynthese die Kristallstruktur bestimmen:

$$F(x, y, z) = \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Das Problem der Röntgenstrukturanalyse liegt darin, dass Amplitude und Phaseninformation nicht zu erhalten sind. Vielmehr lassen sich nur die Intensitäten $I_0(hkl)$, die dem Quadrat des Betrages der Strukturamplitude proportional sind, aus den Fourierkoeffizienten ermitteln:

$$I_0(hkl) = |F_{hkl}|^2 \cdot e^{i\varphi}$$

Dieses „Phasenproblem“ lässt sich mit Hilfe verschiedener Verfahren der Röntgenstrukturanalyse lösen, um somit einige Atomlagen x , y , z in der Elementarzelle zu bestimmen. Die Patterson-Synthese dient zur Ermittlung des Teilgitters der Schweratome. Man verwendet direkt die gemessenen F_0^2 -Werte zur Berechnung der Patterson-Funktion:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot (\cos[2\pi(hu + kv + lw)] + i \sin[2\pi(hu + kv + lw)])$$

Man erhält als Ergebnis keine Atomlagen, sondern Abstandsvektoren zwischen den einzelnen Gitterteilchen mit den zugehörigen Intensitäten, wobei diese allerdings nicht den wahren Koordinaten entsprechen, da der Ursprung in den größten Peak

gelegt wird. Somit bedarf es noch einer anschließenden Normierung sowie einer Verknüpfung mit den Symmetrioperationen.

Die „direkten Methoden“ ermitteln direkt über statistische Methoden Zusammenhänge zwischen den Strukturfaktoren und den Millerschen Indices (hkl), wobei hier das Phasenproblem bereits berücksichtigt ist und die erhaltenen Ergebnisse so zu weiteren Strukturfaktoren führen. Durch eine Fouriersynthese erhält man aus den Strukturfaktoren die gesuchten Lageparameter. Anhand des so genannten Residual- oder R-Wertes lässt sich die Güte des ermittelten Strukturmodells ablesen:

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_C||}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

(F_0 = beobachteter Strukturfaktor, F_C = berechneter Strukturfaktor)

Die Lagen der leichteren Atome lassen sich mit Hilfe der Differenz-Fourier-Synthese durch Vergleich der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren bestimmen. Durch Berechnung mehrerer Zyklen unter möglichst ständiger Verbesserung des R-Wertes („least-squares“-Verfeinerung) gelingt die „Verfeinerung“ der Atomlagen. Eine weitere Verfeinerung des Strukturmodells kann durch Absorptionskorrektur, Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren und Hinzunahme einer Wichtungsfunktion vorgenommen werden.

3. Thermische Analyse [4, 5]

Die thermische Analyse dient der Untersuchung thermischer Effekte wie Phasenumwandlungen oder Zersetzungen.

Bei einer DTA-Messung wird die zu untersuchende Substanz und eine Referenzprobe gleichzeitig kontinuierlich erwärmt und die Temperatur unmittelbar an der Probe bzw. der Referenzprobe gemessen. Ändert sich die Temperatur der Probe, z.B. bei einer exothermen Phasenumwandlung, so ist die Temperatur an der Probe kurzzeitig höher als an der Referenzprobe: Man erhält einen Peak in der DTA-Kurve.

Zur Untersuchung werden in einen Korundtiegel 15 – 30 mg der Proben-substanz eingewogen. Die Referenzprobe besteht aus einem leeren Korundtiegel. Beide werden in die Apparatur eingebracht und evakuiert, was bei luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen zwingend notwendig ist. Die Messung selbst erfolgt im Argonstrom, das System ist also offen. Der Tiegelhalter ist zusätzlich auf einer Waage montiert, somit lässt sich gleichzeitig ein eventueller Massenverlust bestimmen.

4. IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie ist das Hilfsmittel um bestimmte Baugruppen in Festkörpern zu detektieren. Das Verfahren beruht auf der Anregung von Schwingungen mittels elektromagnetischer Strahlung mit Wellenlängen im nicht sichtbaren, infraroten Bereich. Auf Grund der Tatsache, dass bestimmte Baugruppen bei Bestrahlung mit bestimmter Wellenlänge diese Strahlung absorbieren, führt zu einem IR-Spektrum der untersuchten Verbindung.

Zur Aufnahme eines IR-Spektrums im MIR-Bereich ($400 - 7000 \text{ cm}^{-1}$) wurden ca. 5 mg der Probensubstanz mit ca. 1000 mg KBr in einem Mörser fein zerrieben und anschließend mit 10 Tonnen zu einer Tablette gepresst. Bei Aufnahmen im FIR-Bereich ($<400 \text{ cm}^{-1}$) wurden PE statt KBr und 5 t statt 10 t angewendet.

5. Verwendete Computerprogramme

Folgende Computerprogramme wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet:

- STOE VISUAL X-POW [6]
Programmpaket zur Steuerung von Pulverdiffraktometern und zur graphischen Erstellung und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen.
- STOE X-RED [7]
Programm zur Aufbereitung von Einkristall-Diffraktometer-Daten..
- STOE X-SHAPE [7]
Programm zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen zur anschließenden numerischen Absorptionskorrektur.
- STOE X-STEP [8]
Benutzeroberfläche für Strukturlösungs und -verfeinerungsprogramme.
- SHELXS-86 [8]
Programm zur Berechnung eines Strukturvorschlags aus Intensitätsdaten unter Verwendung von Patterson- oder direkten Methoden.
- SHELXL-93 [8]
Programm zur Strukturverfeinerung nach dem „least-squares“-Verfahren.

6. Verwendete Geräte und Chemikalien

Geräte

Pulverdiffraktometer	STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt / D
Image-Plate-Diffraction-System	IPDS I/II	Stoe & Cie, Darmstadt / D
Generatoren und Röntgenröhren	versch. Typen	Philips, Eindhoven / NL Seifert, Hamburg / D
Argon-Handschuh-Box	versch. Typen	Braun, Garching / D
DTA/DSC/TG	STA 409	Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb / D
Thermoanalyser für DTA/TG	TA1	Mettler-Instrumente AG /CH
IR-Spektrometer	IFS 66	Bruker, Karlsruhe
UV-VIS-Spektrometer	Cary 5E	Fa. Varian / AU

Chemikalien

Scandiumoxid	99,9%	Firma Alfa
Yttriumoxid	99,9%	Firma ChemPur, Karlsruhe / D
Lanthanoxid	99,9%	Firma ChemPur, Karlsruhe / D
Ceroxid	99,9%	Firma Reacton
Praseodymoxid	99,9%	Firma ChemPur, Karlsruhe / D
Neodymoxid	99,9%	Firma ChemPur, Karlsruhe / D
Samariumoxid	99,9%	Firma Fluka Chemie AG, Buchs / CH
Europiumoxid	99,9%	Firma Fluka Chemie AG, Buchs / CH
Gadoliniumoxid	99,9%	Firma Fluka Chemie AG, Buchs / CH

II. Allgemeiner Teil

Chemikalien (Fortsetzung)		
Terbiumoxid	99,9%	Firma ChemPur, Karlsruhe / D
Dysprosiumoxid	99,9%	Firma Fluka Chemie AG, Buchs / CH
Holmiumoxid	99,9%	Firma Fluka Chemie AG, Buchs / CH
Erbiumoxid	99,9%	Firma Stream
Thuliumoxid	99,9%	Firma ChemPur, Karlsruhe / D
Ytterbiumoxid	99,9%	Firma Alfa
Luthetiumoxid	99,9%	Firma Alfa
Gallium Metall	99,9%	Firma JMC, Royston / GB
Indiumoxid	99,9%	Firma Merck, Darmstadt / D
Arsenoxid	99,9%	Firma Merck, Darmstadt / D
Antimonoxid	99,9%	Firma Merck, Darmstadt / D
Bismutoxid	99,9%	Firma Merck, Darmstadt / D
Rhenium Metall	99,9%	Firma Hermann C. Starck
Natriumchlorid	99,9%	Firma Merck, Darmstadt / D
Hydrogenchlorid	37%	Firma Acros Organics
Perchlorsäure	70%	Firma Merck, Darmstadt / D
Wasserstoffperoxid	30%	Firma Merck, Darmstadt / D

III. Spezieller Teil

1. Einleitung

Bei der Gegenüberstellung des Perchlorat- und des Perrhenat-Anions gibt es neben Ähnlichkeiten auch einige Unterschiede. Beiden gemeinsam ist der tetraedrische Aufbau, sowie die Ladung von Minus Eins. Auf Grund des größeren Ionenradius des Rheniums ist der durchschnittliche Abstand zu den Sauerstoffliganden mit 170 pm deutlich länger, als im Perchlorat-Anion. Hier liegt der Abstand bei durchschnittlich 140 pm. Nach der HSAB-Theorie könnte man sagen, dass das Perrhenat-Anion weicher ist als das Perchlorat-Anion. Bei der Koordination von Selten-Erd-Kationen, welche man ja auch als weich bezeichnen könnte, spielt das eine erhebliche Rolle. Das hat zur Folge, dass das Perrhenat-Anion an Selten-Erd-Kationen besser koordiniert, als das Perchlorat-Anion, während Verbindungen wie KClO_4 sehr gut kristallisieren.

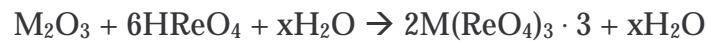
Aus wässrigen Lösungen kristallisieren die Perchlorate in Form von Hexahydraten, wobei das Selten-Erd-Kation nur von den sechs Wassermolekülen koordiniert wird. Die Perrhenate kristallisieren bevorzugt als Tetrahydrate. Hier wird das Selten-Erd-Kation sowohl von Wassermolekülen, als auch von den Perrhenat-Anionen koordiniert.

Bei der IR/Raman – Spektroskopie zeigt sich auch ein Unterschied der beiden Spezies. Das IR-Spektrum eines Perchlorat-Anions mit einem beliebigen Kation ist besser aufgelöst, es zeigt deutlich mehr Banden, als das einer Perrhenat-Verbindung. Die Banden im Perchlorat-Raman-Spektrum liegen weiter auseinander als die im Perrhenat-Raman-Spektrum.

2. Perrhenate der Selten-Erd-Elemente

2.1. Hydrate

Zur Darstellung der Hydrate werden die Sesquioxide der Selten-Erd-Metalle mit Perrheniumsäure gemäß



umgesetzt. Beim anschließenden Eindunsten im Exsiccator entstehen vorwiegend Tetrahydrate, die in vier unterschiedlichen Strukturtypen vorliegen können, welche im Folgenden mit den römischen Ziffern I bis IV bezeichnet werden. Welcher der Strukturtypen eingenommen wird, hängt offenbar nicht nur vom M^{3+} - Ionenradius ab, wie der häufig beobachtete Polymorphismus, z.B. für $Nd(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$ (Typ II und IV) oder $Er(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$ (Typ III und IV), zeigt. Neben den Tetrahydraten werden gelegentlich, wie im Falle von $M = Ce, La$ und Sc , auch Trihydrate angetroffen, die ebenfalls in Abhängigkeit vom M^{3+} -Radius in zwei unterschiedlichen Formen, $M(ReO_4)_3 \cdot 3H_2O$ – I und $M(ReO_4)_3 \cdot 3H_2O$ – II, auftreten. Tabelle 1 fasst die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Perrhenathydrate zusammen.

Tabelle 1: Übersicht über die dargestellten Selten-Erd-Perrhenat-Hydrate.

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	α [°]	β [°]	γ [°]	Svstem	Raumgruppe
Tetrahydrate								
$La(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$	1186,53(9)	755,53(6)	1614,86(11)		93,952(6)		monoklin	$P2_1/c$
$Pr(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$	1178,6(2)	750,34(8)	1611,6(2)		93,92(2)		monoklin	$P2_1/c$
$Nd(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$	1487,77(17)	850,76(10)	1161,0(2)				orthorhombisch	$Pna2_1$
$Sm(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$	1479,91(17)	849,18(12)	1152,91(11)				orthorhombisch	$Pna2_1$
$Eu(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$	1475,63(14)	846,12(9)	1150,47(14)				orthorhombisch	$Pna2_1$
$Gd(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$	1472,3(2)	845,2(1)	1148,4(1)				orthorhombisch	$Pna2_1$
$Tb(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$	1468,20(11)	843,02(8)	1143,44(11)				orthorhombisch	$Pna2_1$
$Dy(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$	1464,91(18)	841,40(8)	1139,76(13)				orthorhombisch	$Pna2_1$
$Y(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$	738,41(11)	1497,8(2)	1317,03(18)		93,764(18)		monoklin	$P2_1/n$
$Er(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$	734,2(5)	1489,8(7)	1313,3(7)		93,89(3)0		monoklin	$P2_1/n$

III. Spezieller Teil

Tm(ReO ₄) ₃ · 4H ₂ O	733,22(9)	1489,4(2)	1312,82(15)		93,797(18)		monoklin	P2 ₁ /n
Nd(ReO ₄) ₃ · 4H ₂ O	718,09(16)	877,83(19)	1207,6(3)	74,02(3)	83,22(3)	77,62(3)	triklin	P $\bar{1}$
Ho(ReO ₄) ₃ · 4H ₂ O	717,56(13)	877,59(15)	1206,1(2)	73,826(14)	83,085(14)	77,597(14)	triklin	P $\bar{1}$
Er(ReO ₄) ₃ · 4H ₂ O	716,3(1)	877,1(4)	1204,7(2)	73,85(4)	83,19(2)	77,61(2)	triklin	P $\bar{1}$
Yb(ReO ₄) ₃ · 4H ₂ O	713,76(14)	874,22(17)	1199,6(3)	73,875(16)	83,210(16)	77,429(16)	triklin	P $\bar{1}$
Lu(ReO ₄) ₃ · 4H ₂ O	712,17(16)	874,35(18)	1198,2(3)	73,980(17)	83,214(18)	77,392(17)	triklin	P $\bar{1}$
Trihydrate								
La(ReO ₄) ₃ · 3H ₂ O	760,6(1)	1385,1(2)	1295,1(2)		102,687(2)		monoklin	P2 ₁ /c
Ce(ReO ₄) ₃ · 3H ₂ O	758,24(8)	1377,29(12)	1291,48(13)		102,784(8)		monoklin	P2 ₁ /c
Sc(ReO ₄) ₃ · 3H ₂ O	774,29(14)	801,69(15)	2091,1(5)	93,164(16)	92,188(16)	97,448(15)	triklin	P $\bar{1}$

2.1.1.1. Die Tetrahydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – I (M=La, Pr)

Tabelle 2: Gitterkonstanten von $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - I (M=La, Pr) (monoklin, $P2_1/b$, $Z = 4$).

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β [°]
$\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1186,53(9)	755,53(6)	1614,86(11)	93,952(6)
$\text{Pr}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1178,6(2)	750,34(8)	1611,6(2)	93,92(2)

Die Hydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - I (M=La, Pr) kristallisieren im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$. $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde bereits früher beschrieben [9, 10], wobei allerdings eine andere Aufstellung für die monokline Raumgruppe gewählt wurde ($P2_1/b$). In der Kristallstruktur der Hydrate werden die M^{3+} - Ionen von neun Sauerstoffatomen in Form eines dreifach-überkappten Prismas (Abb. 3) koordiniert. Drei Sauerstoffatome stammen von Wassermolekülen und sechs von ReO_4^- -Tetraedern. Die Abstände $M^{3+} - \text{O}^{2-}$ liegen dabei zwischen 247 und 263 pm, wobei das vierte Wassermolekül ungebunden vorliegt. Die Selten-Erd-Kationen werden entlang [010] über je eine Perrhenat-Gruppe zu Ketten verbunden (Abb. 4). Zwei dieser Ketten sind über je zwei Perrhenat-Gruppen miteinander zu Doppelketten verknüpft (Abb. 5). Diese Ketten sind parallel (100) in gewellten Schichten angeordnet, wobei jede zweite Kette um ein halbes „Kettenglied“ zu den unmittelbaren Nachbarn verschoben ist. Für die ReO_4^- -Tetraeder in den linearen Ketten ergibt sich somit eine Verknüpfung zu drei M^{3+} - Ionen, die gemäß $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Re}(3)\text{O}_4)_{1/1}(\text{Re}(2)\text{O}_4)_{2/2}(\text{Re}(1)\text{O}_4)_{3/3}]$ beschrieben werden kann. Der Zusammenhalt der Schichten erfolgt offenbar nur über Wasserstoffbrücken. Da keine H-Atomlagen gefunden werden konnten, lassen nur auffällig kurze Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der H_2O -Moleküle und den nicht-koordinierenden Sauerstoffatomen der ReO_4^- - Ionen auf das Vorhandensein der Wasserstoffbrücken schließen (Abb. 7). Sie liegen zwischen 270 – 279 pm.

Tabelle 3: Wichtige Abstände [pm] in $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{La}, \text{Pr}$).

La1 -	O1 _{H₂O}	252,2(5)	Pr1 -	O1 _{H₂O}	248,9(9)
	O2 _{H₂O}	252,5(5)		O2 _{H₂O}	249,5(9)
	O3 _{H₂O}	254,4(4)		O3 _{H₂O}	248,6(10)
	O11 _{ReO₄⁻}	253,9(5)		O11 _{ReO₄⁻}	247,2(9)
	O13 _{ReO₄⁻}	257,8(4)		O22 _{ReO₄⁻}	254,5(9)
	O14 _{ReO₄⁻}	263,3(5)		O23 _{ReO₄⁻}	246,9(8)
	O21 _{ReO₄⁻}	250,1(5)		O31 _{ReO₄⁻}	254,1(9)
	O22 _{ReO₄⁻}	256,6(4)		O32 _{ReO₄⁻}	260,8(8)
	O31 _{ReO₄⁻}	252,2(4)		O33 _{ReO₄⁻}	252,4(11)

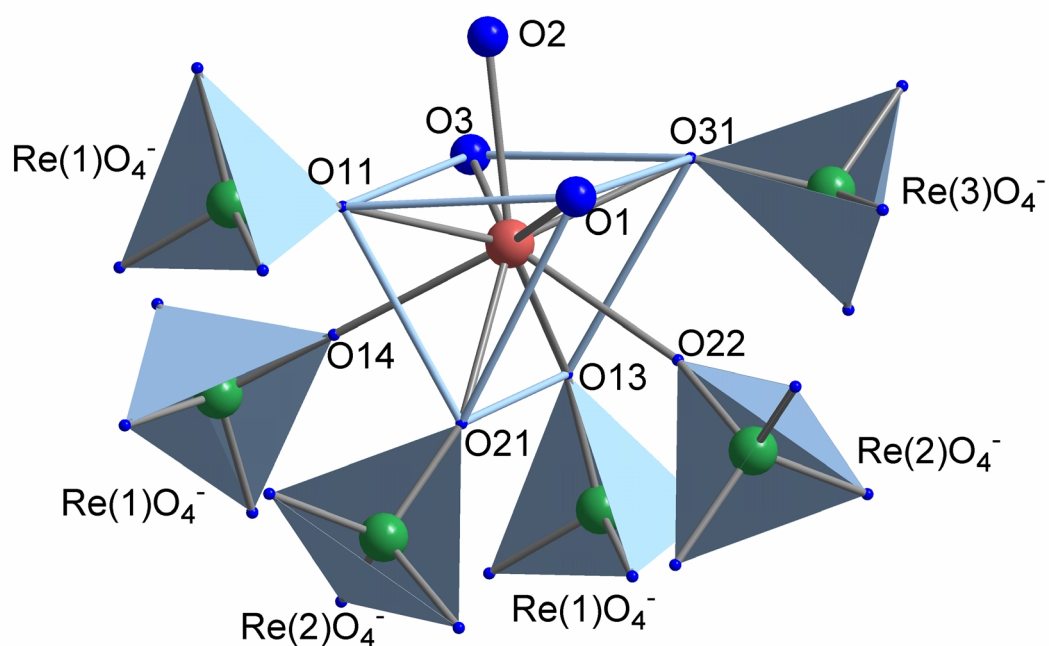


Abb. 3: Koordinationspolyeder von La^{3+} in der Kristallstruktur von $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

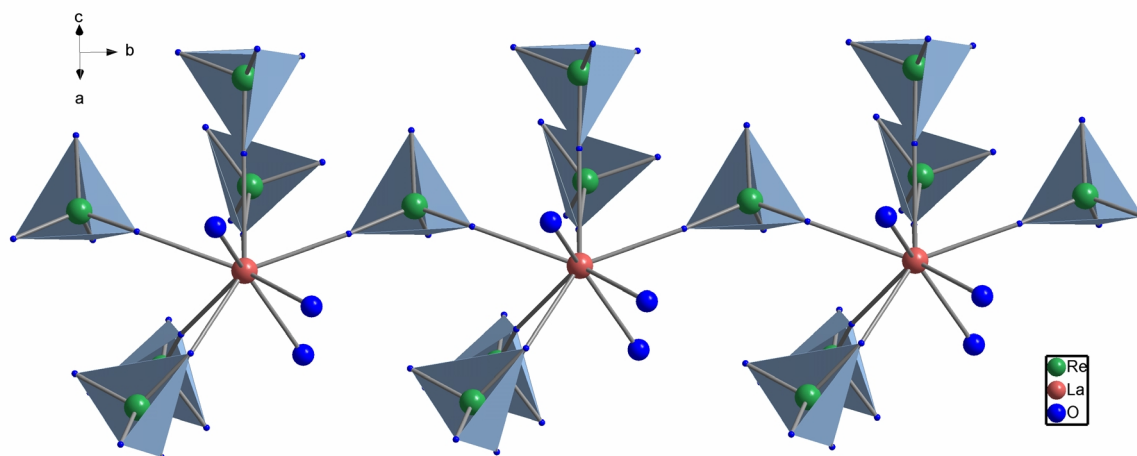


Abb. 4: Verknüpfung der $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ReO}_4)_6]$ – Polyeder zu Ketten entlang $[010]$.

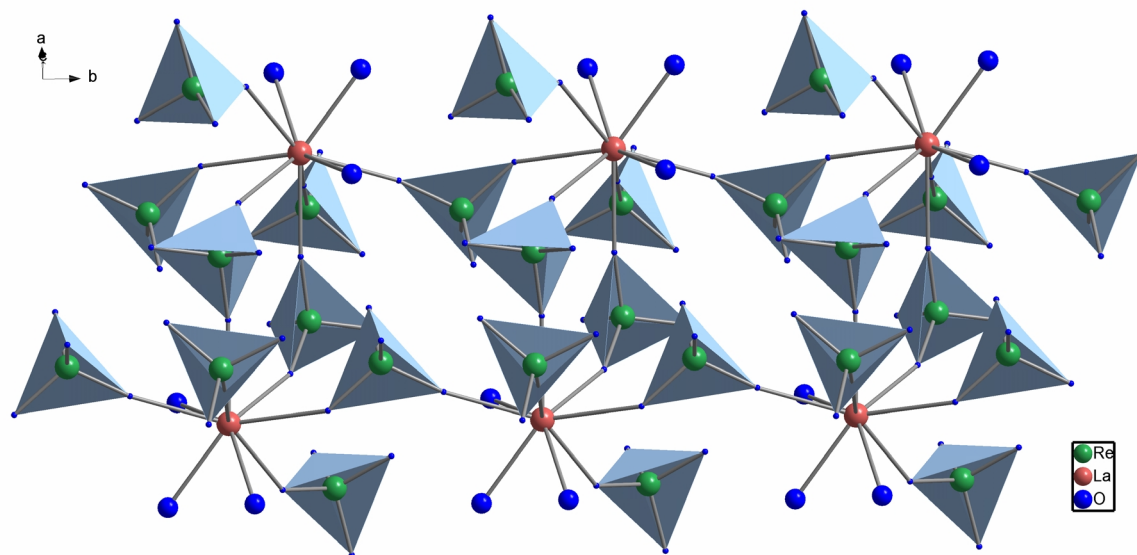


Abb. 5: Verknüpfung der in Abb. 4 gezeigten Ketten zu Doppelketten.

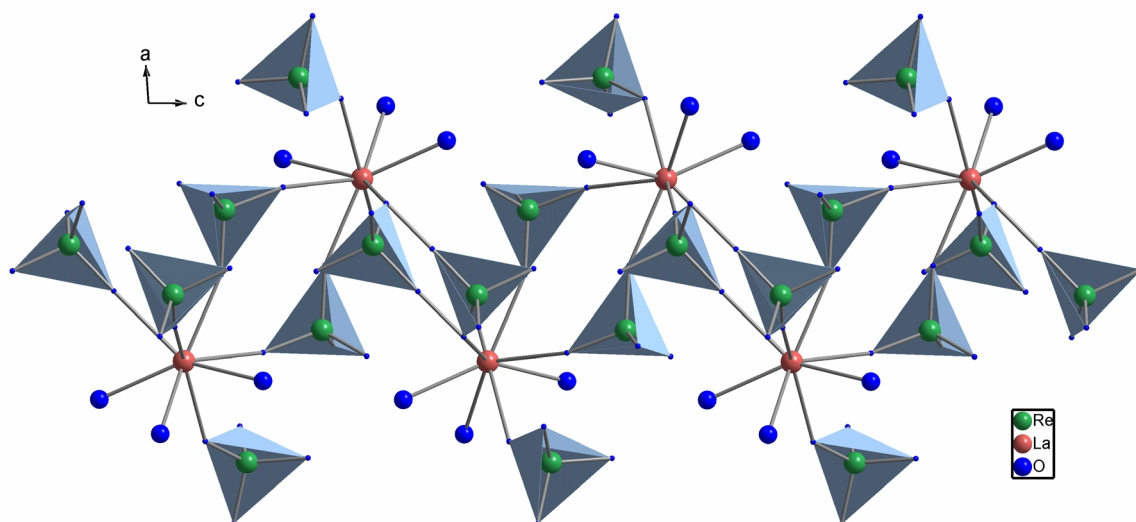


Abb. 6: Projektion der Kristallstruktur von $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf (010); zu erkennen ist die Verknüpfung der Doppelketten zu gewellten Schichten parallel zu (100).

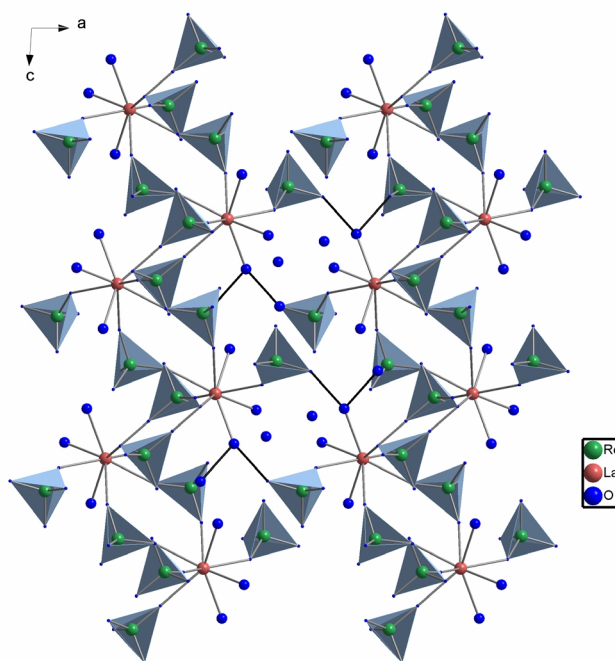


Abb. 7: Verknüpfung der in Abb. 6 gezeigten Schichten über Wasserstoffbrückenbindungen.

2.1.1.2. Thermische Analyse von $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – I (M=La, Pr)

Das thermische Verhalten der Tetrahydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M=La, Pr) vom Typ I wurde am Beispiel von $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ untersucht. Dazu wurden ca. 18 mg der Substanz in einem Korundtiegel eingewogen. Bei strömendem Argon wurde der Tiegel mit 10K/min bis auf 1000°C aufgeheizt.

Die DTA – Kurve zeigt zwischen 99°C und 193°C einen endothermen Peak (Abb. 8). Entsprechend dem in der TG-Kurve beobachteten Massenverlust kann auf die Abgabe von drei Wassermolekülen geschlossen werden. Zwischen 193°C und 250°C wird das verbleibende H_2O – Molekül ebenfalls in einem endothermen Prozess abgegeben. Die wasserfreie Verbindung bleibt bis etwa 800°C unverändert, anschließend tritt langsam Zersetzung ein, die jedoch bis zur Endtemperatur der Messung noch nicht abgeschlossen ist. Die röntgenographische Untersuchung des Abbauproduktes von $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3$ und die in der Literatur dokumentierten Ergebnisse [11, 12] legen jedoch nahe, dass sich La_3ReO_8 bildet, d.h. Re_2O_7 abgegeben wird. Zum Zeitpunkt der Analyse muss die Probe, auf Grund ihrer Hydrolyseempfindlichkeit, wasserreicher gewesen sein, was die Differenz zwischen beobachtetem und berechnetem Massenverlust erklärt. Tabelle 4 fasst die bei der thermischen Analyse ermittelten Daten zusammen.

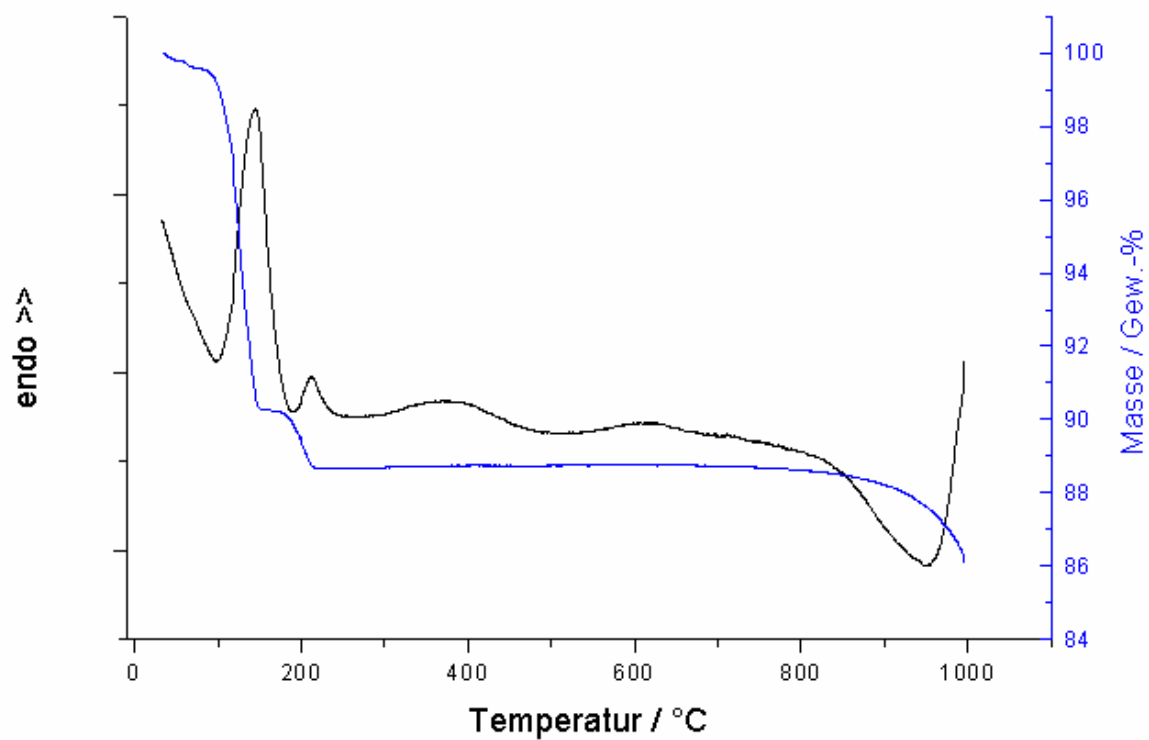


Abb. 8: DTA/TG - Untersuchung von $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 4: Daten zum thermischen Abbau von $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Reaktion	T_{onset}	T_{max}	T_{end}	Massenverlust	
				beobachtet	berechnet
Entwässerung	99°C	145°C	193°C	9,6 %	5,6 %
Entwässerung	193°C	214°C	250°C	1,7 %	1,9 %
Zersetzung	> 800°C				
				Σ 11,3 %	7,5 %

2.1.1.3 IR–spektroskopische Untersuchungen der Tetrahydrate

$M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{I}$ ($M=\text{La}, \text{Pr}$)

Die IR-spektroskopischen Untersuchung der monoklinen Tetrahydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{I}$ ($M=\text{La}, \text{Pr}$) wurden am Beispiel von $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. In den Schwingungsspektren sind besonders die Lage der Schwingungsbanden des ReO_4^- - Tetraeders von Interesse. Ein freies ReO_4^- - Ion besitzt T_d - Symmetrie und man erwartet vier Schwingungsbanden bei 972 ($\nu_1(A_1)$), 322 ($\nu_2(E)$), 916 ($\nu_3(F_2)$) und 322 cm^{-1} ($\nu_4(F_2)$) [13]. In $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ liegen die ReO_4^- - Tetraeder auf allgemeinen Lagen und haben daher C_1 - Symmetrie. Daraus ergeben sich $3N - 6 = 9$ zu erwartende Schwingungsbanden, wenn eine mögliche Faktorgruppenaufspaltung ignoriert wird. Die Zahl der auftretenden Banden legt eine Faktorgruppenaufspaltung jedoch nahe. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen IR – und Raman – Banden für $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aufgelistet. Sie werden den Moden des freien ReO_4^- - Tetraeders (T_d - Symmetrie) (Anhang Tabelle 6.1) zugeordnet.

Tabelle 5: IR – und Raman – Banden [cm^{-1}] in $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

IR	Raman	Zuordnung
	991	$\nu_1(A_1)$; sym. Streckschwingung
	981	
	949	$\nu_3(F_2)$; asym. Streckschwingung
922	920	
912		
	895	
	875	$\nu_2(E), \nu_4(F_2)$; sym., asym. Biegeschwingung
597		
	337	

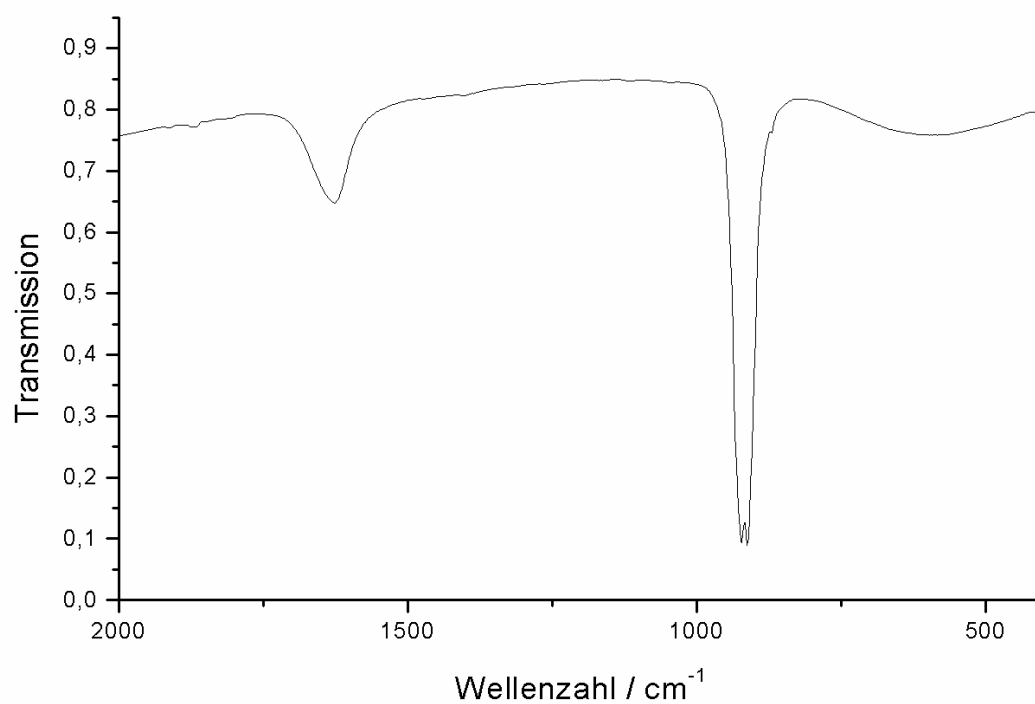


Abb. 9: IR – Spektrum von $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

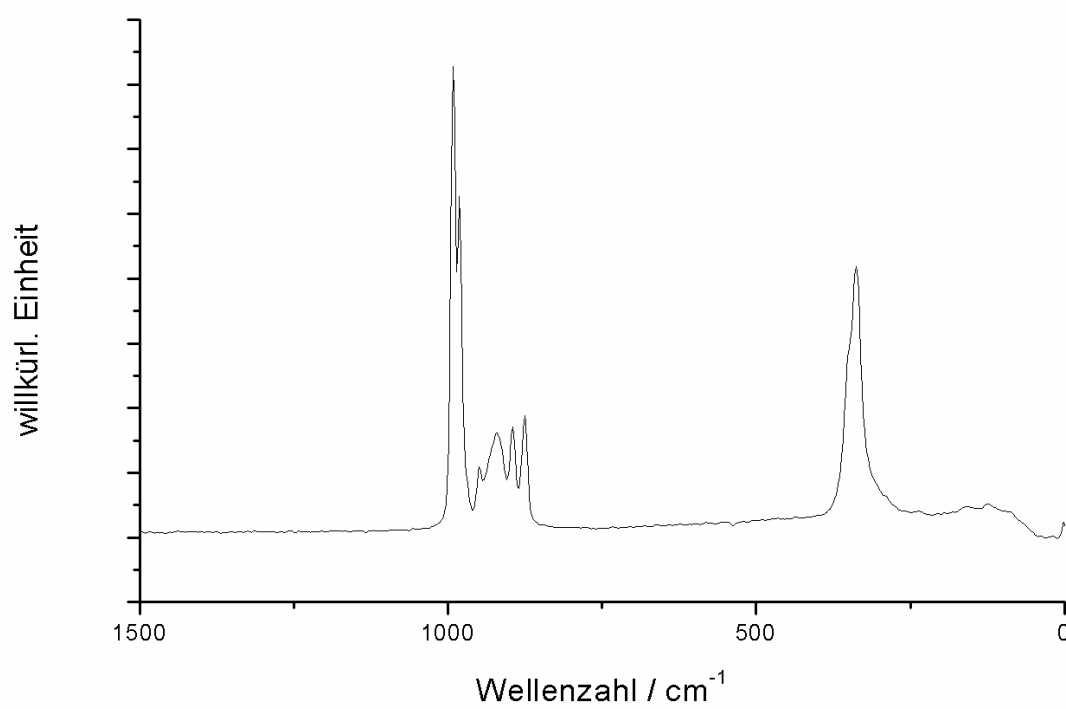


Abb. 10: Raman-Spektrum von $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2.1.2.1. Die Tetrahydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – II ($M = \text{Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$)**Tabelle 6:** Ausgewählte kristallographische Daten.

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	System	Raumgruppe
$\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1487,77(17)	850,76(10)	1161,0(2)	orthorhombisch	$\text{Pna}2_1$
$\text{Sm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1479,91(17)	849,18(12)	1152,91(11)	orthorhombisch	$\text{Pna}2_1$
$\text{Eu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1475,63(14)	846,12(9)	1150,47(14)	orthorhombisch	$\text{Pna}2_1$
$\text{Gd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1472,3(2)	845,2(1)	1148,4(1)	orthorhombisch	$\text{Pna}2_1$
$\text{Tb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1468,20(11)	843,02(8)	1143,44(11)	orthorhombisch	$\text{Pna}2_1$
$\text{Dy}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1464,91(18)	841,40(8)	1139,76(13)	orthorhombisch	$\text{Pna}2_1$

Die Tetrahydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – II ($M = \text{Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$) kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem mit der azentrischen Raumgruppe $\text{Pna}2_1$. Der Strukturtyp wurde erstmals für $\text{Dy}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beschrieben [14], aber bei den in der Literatur erwähnten „Trihydraten“ $\text{Er}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [15] und $\text{Gd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [16] handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls um Tetrahydrate. Wie in den Tetrahydraten vom Typ I sind die M^{3+} - Ionen neunfach von Sauerstoffatomen in Form eines leicht verzerrten, dreifach-überkappten, trigonalen Prismas koordiniert (Abb. 12). Sechs der neun Sauerstoffatome stammen von Perrhenatgruppen, die restlichen drei von Wassermolekülen. Im Gegensatz zum Typ I lassen sich hier die Abstände $\text{M}^{3+} - \text{O}^{2-}$ im Koordinationspolyeder danach unterscheiden, ob sie zu O-Atomen der Prismenecken oder -kappen gehören, denn der Abstand $\text{M}^{3+} - \text{O}^{2-}_{\text{Kappe}}$ ist mit 246 – 252 pm durchschnittlich 8 pm länger als der Abstand $\text{M}^{3+} - \text{O}^{2-}_{\text{Ecke}}$ mit 238 – 246 pm. Auch hier lässt sich ein freies Wassermolekül pro Formeleinheit in der Kristallstruktur finden. Alle sechs ReO_4^- - Anionen koordinieren an ein weiteres M^{3+} - Ion. Die Verknüpfung der Selten-Erd-Kationen in drei Raumrichtungen lässt sich folgendermaßen beschreiben: In Richtung [100] werden die M^{3+} - Ionen über eine ReO_4^- -Gruppe miteinander verbunden (Abb. 13), während die Verknüpfung entlang [011] und $[01\bar{1}]$ über zwei Gruppen erfolgt (Abb. 13). In der Gesamtansicht zeigt sich, dass die Anionen Doppelschichten ausbilden, zwischen denen die Selten-Erd-Ionen sitzen (Abb. 16). Die Bestimmung der Kristallstrukturen der isotypen Tetrahydrate vom Typ II für $M = \text{Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$ anhand von Einkristalldaten ermöglicht

III. Spezieller Teil

einen detaillierten Vergleich der $M^{3+} - O^{2-}$ -Abstände. Es zeigt sich zunächst, dass mit zunehmender Ordnungszahl der mittlere Abstand $M^{3+} - O^{2-}$ abnimmt. Betrachtet man die Abstände $M^{3+} - O^{2-}_{\text{Ecke}}$ und $M^{3+} - O^{2-}_{\text{Kappe}}$ getrennt, so zeigt sich, dass die Differenz beider Abstände mit zunehmender Ordnungszahl nahezu konstant ist (Abb. 11).

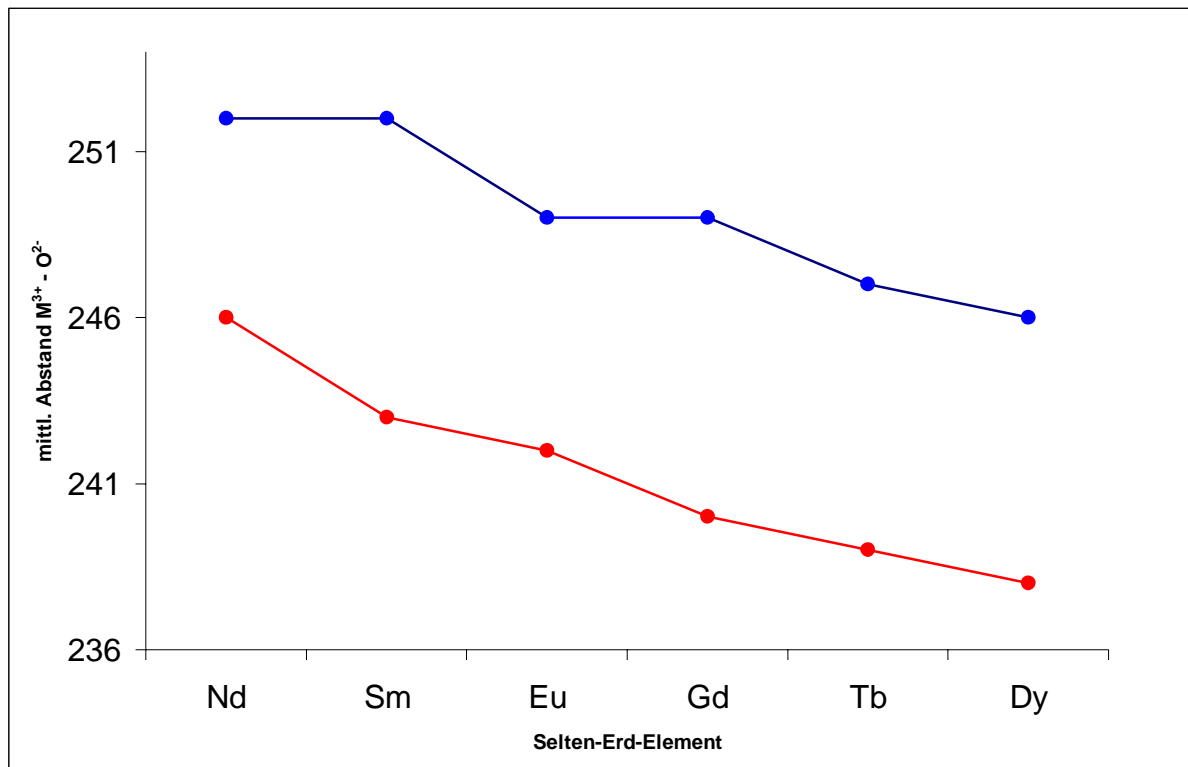


Abb. 11: Graphische Darstellung der mittleren Abstände $M^{3+} - O^{2-}$ in den Tetrahydraten vom Typ I (blau: $M^{3+} - O^{2-}_{\text{Kappe}}$; rot: $M^{3+} - O^{2-}_{\text{Ecke}}$).

Tabelle 7: Abstände $M^{3+} - O^{2-}$ [pm] in $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$).

Nd1 - O1	251,5(12)	Sm1 - O1	250,6(10)	Eu1 - O1	249,2(17)
O2	227,4(13)	O2	243,6(12)	O2	241,8(17)
O3	251,9(13)	O3	249,7(11)	O3	248,0(16)
O11	247,3(13)	O11	243,4(10)	O11	244,8(17)
O13	249,1(13)	O12	243,4(10)	O12	243,7(16)
O21	245,2(11)	O21	245,8(11)	O21	241,5(16)
O22	244,9(12)	O22	243,9(10)	O22	244,2(16)
O31	252,2(13)	O31	244,5(12)	O31	250,2(16)
O33	245,9(14)	O32	252,8(11)	O32	241,2(15)

III. Spezieller Teil

Tabelle 7: M^{3+} - O^{2-} - Abstände in pm in $M(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($M = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$) (Fortsetzung).

Gd1 -	O1	248,4(8)	Tb1 -	O1	237,5(16)	Dy1 -	O1	238,5(11)
	O2	241,3(9)		O2	246,6(15)		O2	243,5(12)
	O3	246,7(8)		O3	244,0(15)		O3	244,4(11)
	O11	240,7(8)		O11	239,7(15)		O11	239,0(11)
	O13	242,9(8)		O12	238,8(15)		O12	238,8(10)
	O21	241,1(9)		O21	238,7(13)		O21	239,2(10)
	O22	242,3(8)		O22	241,7(16)		O24	239,3(11)
	O31	253,4(9)		O31	251,1(15)		O31	252,6(12)
	O33	241,7(8)		O32	239,7(16)		O32	236,3(12)

Tabelle 8: Durchschnittliche Abstände M^{3+} - O^{2-}_{Kappe} und M^{3+} - O^{2-}_{Ecke} [pm] in den Tetrahydraten von Typ II.

Nd1-	O_{Kappe}	252	Sm1-	O_{Kappe}	252	Eu1-	O_{Kappe}	249
	O_{Ecke}	246		O_{Ecke}	243		O_{Ecke}	242
Gd1-	O_{Kappe}	249	Tb1-	O_{Kappe}	247	Dy1-	O_{Kappe}	246
	O_{Ecke}	240		O_{Ecke}	239		O_{Ecke}	238

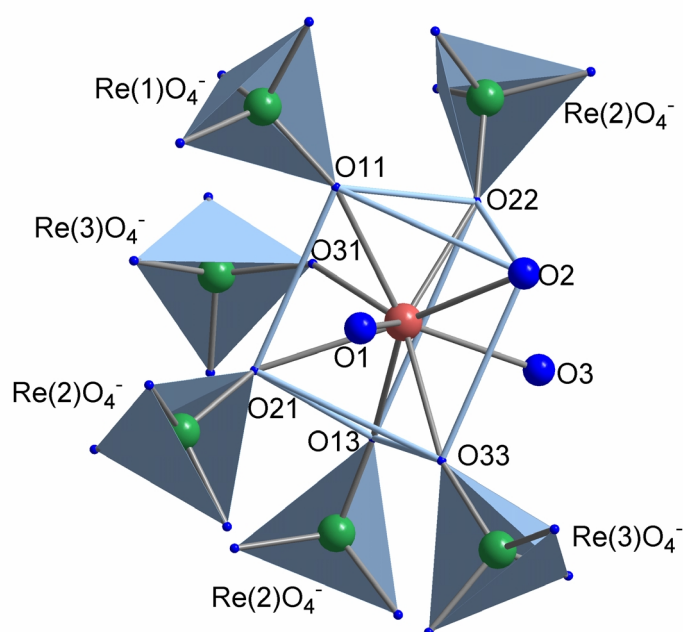


Abb. 12: $[M(H_2O)_3(ReO_4)_6]$ – Polyeder in der Kristallstruktur der Tetrahydrate $M(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$ – II ($M = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$).

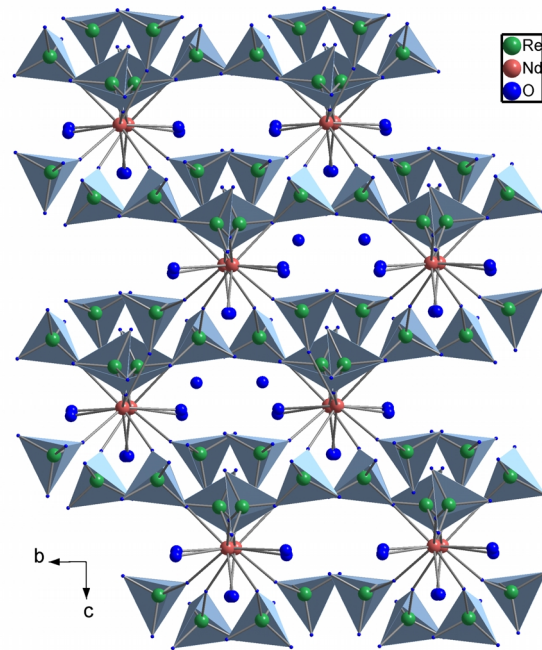


Abb. 13: Darstellung der Gesamtstruktur von $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – II entlang $[100]$: Es sind die Schichten von ReO_4^- -Tetraedern und die Anordnung der M^{3+} -Kationen zu erkennen.

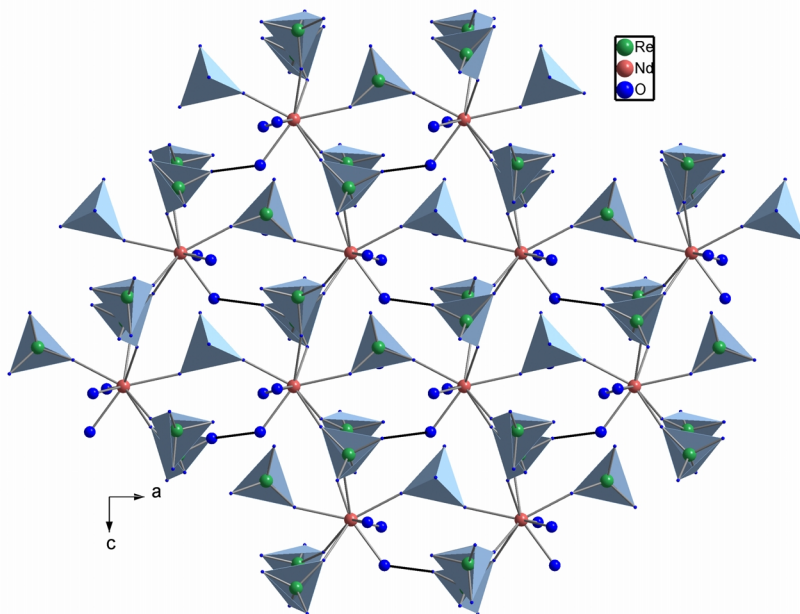


Abb. 14: Projektion der Kristallstruktur von $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – II auf (010) : Die M^{3+} -Ionen werden entlang $[011]$ bzw. $[01\bar{1}]$ über je zwei Perrhenatgruppen verknüpft, während die Verknüpfung entlang $[100]$ über nur eine Perrhenatgruppe erfolgt. Zusätzlich lassen sich Wasserstoffbrückenbindungen mit einem Donor-Akzeptor-Abstand von 280 pm (schwarz hervorgehoben) finden.

2.1.2.2. Thermische Analyse der Tetrahydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – II ($M = \text{Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$)

Für die orthorhombischen Tetrahydrate vom Typ II zeigt der thermische Abbau, der am Beispiel von $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Gd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ untersucht worden ist, analoges Verhalten zu den Befunden für $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Auch hier erfolgt zunächst die Abgabe von drei H_2O – Molekülen, wenn auch bei geringfügig tieferen Temperaturen (Abb. 15, 14; Tab. 9, 10). Das nach Verlust des restlichen Wassers gebildete Perrhenat zersetzt sich wiederum oberhalb von 800°C unter Bildung von M_3ReO_8 ($M = \text{Nd, Gd}$).

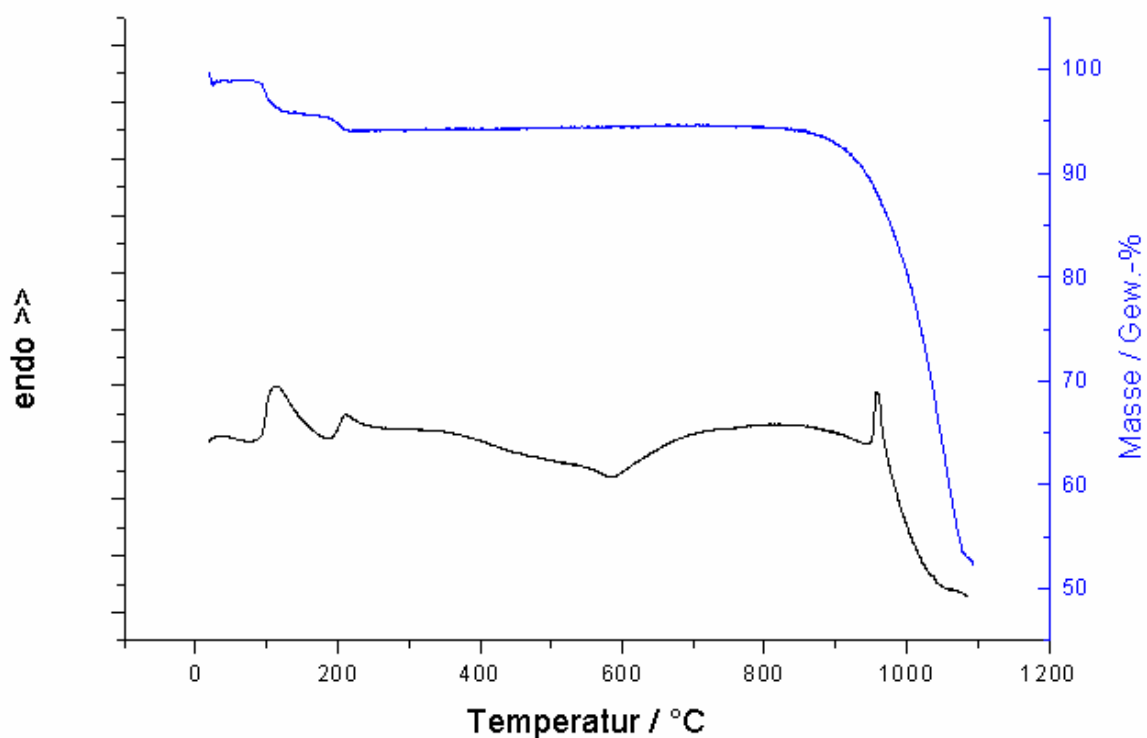


Abb. 15: DTA/TG - Untersuchung von $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 9: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Reaktion	T_{onset}	T_{max}	T_{end}	Massenverlust	
				beobachtet	berechnet
Entwässerung	76°C	112°C	191°C	4,6 %	5,6 %
Entwässerung	191°C	212°C	248°C	2,9 %	1,9 %
Zersetzung	> 820°C				
				Σ 7,5 %	7,5 %

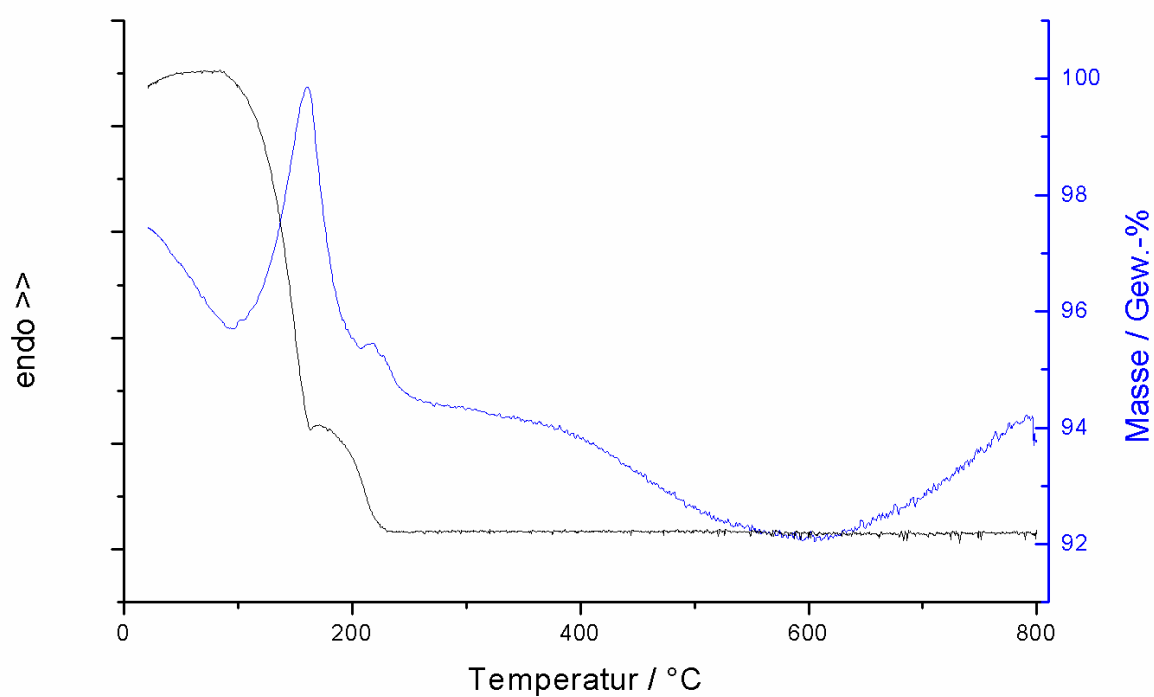


Abb. 16: DTA/TG - Untersuchung von $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 10: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Gd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Reaktion	T_{onset}	T_{max}	T_{end}	Massenverlust	
				beobachtet	berechnet
Entwässerung	86°C	116°C	160°C	5,2 %	5,5 %
Entwässerung	160°C	188°C	205°C	1,3 %	1,8 %
Zersetzung	> 800°C				
				Σ 6,5%	7,3 %

2.1.2.3. IR-spektroskopische Untersuchungen der Tetrahydrate $\text{M}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – II (M = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)

Die IR-spektroskopischen Untersuchung der orthorhombischen Tetrahydrate $\text{M}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – II (M = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) wurden am Beispiel von $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Auch hier findet man in der Kristallstruktur von $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ für die ReO_4^- -Tetraeder die C_1 -Lagesymmetrie. D.h. man kann auch hier (ohne Faktorgruppenaufspaltung) neun Schwingungsbanden erwarten. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen IR – und Raman – Banden für $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aufgelistet. Sie werden den Moden des freien ReO_4^- -Tetraeders (T_d -Symmetrie) (Anhang Tabelle 6.1) zugeordnet.

Tabelle 11: IR – und Raman – Banden [cm^{-1}] für $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

IR	Raman	Zuordnung
	995	$\nu_1(A_1)$; sym. Streckschwingung
	985	
	933	$\nu_3(F_2)$; asym. Streckschwingung
918		
912	904	
	889	$\nu_2(E)$, $\nu_4(F_2)$; sym., asym. Biegeschwingung
	337	

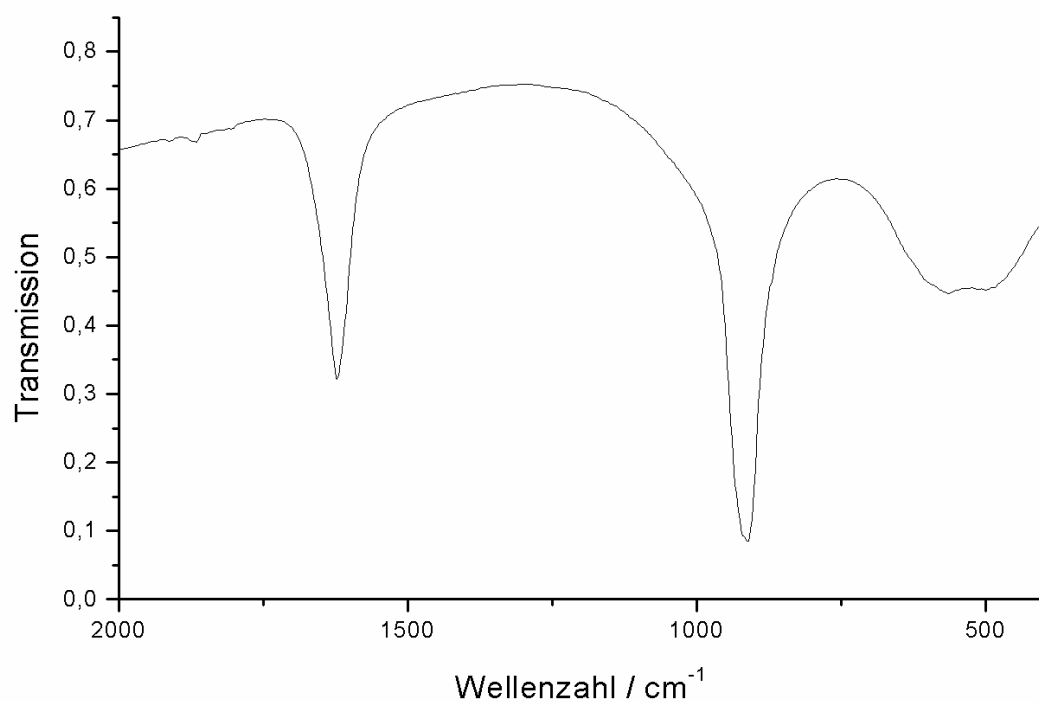


Abb. 17: IR-Spektrum von $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

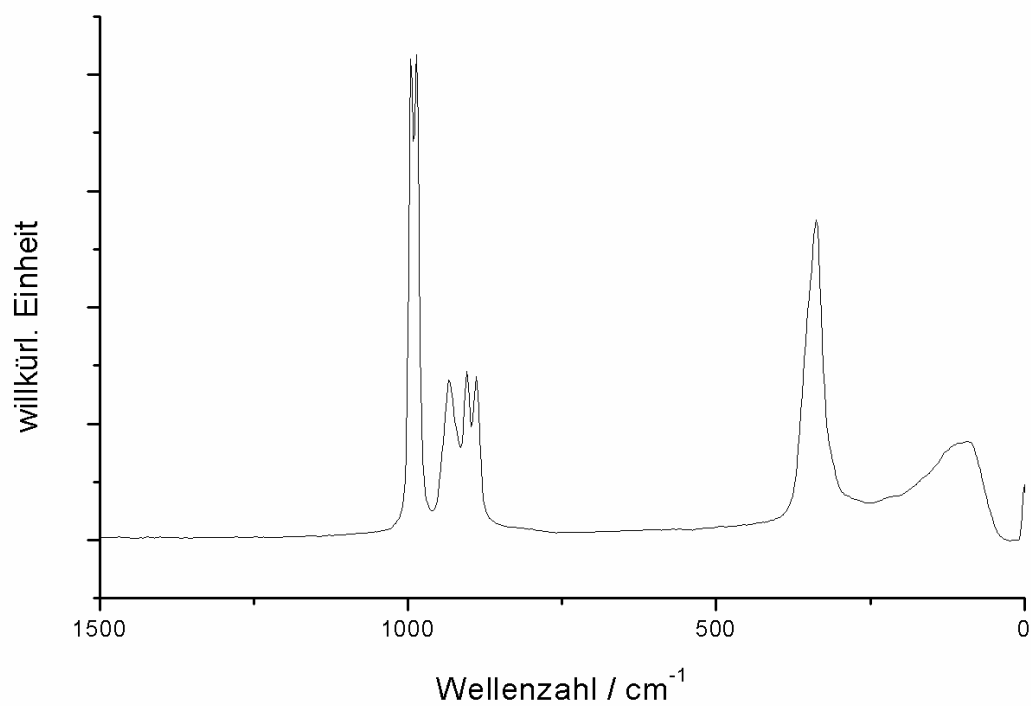


Abb. 18: Raman – Spektrum von $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2.1.3.1. Die Tetrahydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – III ($M = \text{Y, Er, Tm}$)**Tabelle 12:** Ausgewählte kristallographische Daten.

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β [°]	System	Raumgruppe
$\text{Y}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	738,41(11)	1497,8(2)	1317,03(18)	93,764(18)	monoklin	$P2_1/n$
$\text{Er}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	734,2(5)	1489,8(7)	1313,3(7)	93,89(3)0	monoklin	$P2_1/n$
$\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	733,22(9)	1489,4(2)	1312,82(15)	93,797(18)	monoklin	$P2_1/n$

Die Tetrahydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - III ($M = \text{Y, Er, Tm}$) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die M^{3+} -Ionen werden von acht Sauerstoffatomen koordiniert. Das Koordinationspolyeder ist ein quadratisches Antiprisma (Abb. 19). Die acht Sauerstoffatome stammen von vier ReO_4^- -Gruppen und vier Wassermolekülen. Der durchschnittliche $M^{3+} - \text{O}^{2-}$ -Abstand beträgt bei $\text{Y}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 237 pm, bei $\text{Er}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 233 pm. In der Struktur lassen sich kristallographisch drei unterschiedliche Perrhenatgruppen unterscheiden. $\text{Re}(1)\text{O}_4^-$ verknüpft die M^{3+} -Ionen zu unendlichen Strängen entlang [100], ist also an zwei M^{3+} -Ionen koordiniert. $\text{Re}(2)\text{O}_4^-$ und $\text{Re}(3)\text{O}_4^-$ sind nur an ein M^{3+} -Ion gebunden. Somit lassen sich die Stränge gemäß $\frac{1}{\infty}[\text{M}(\text{ReO}_4)_{2/1}(\text{ReO}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_4]$ formulieren. Die Stränge selbst werden untereinander nur durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Auch wenn die H-Atomlagen nicht bestimmt werden konnten, deuten die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der H_2O -Moleküle und den nicht-koordinierenden O-Atomen der ReO_4^- -Gruppen darauf hin, dass die H-Brücken zwischen O1 und O33, O1 und O24, sowie O3 und O14 und O3 und O33 mit einem mittleren Abstand von 273 pm ausgebildet werden.

III. Spezieller Teil

Tabelle 12: Wichtige Abstände [pm] $M^{3+} - O^{2-}$ in $M(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($M = Y, Er, Tm$).

Y1 -	O1	238,9(7)	Er1 -	O1	228,9(3)	Tm1 -	O1	233,7(6)
	O2	237,3(7)		O2	234,7(2)		O2	234,7(6)
	O3	232,3(2)		O3	235,8(6)		O3	231,5(5)
	O4	240,8(8)		O4	229,9(3)		O4	234,6(4)
	O11	234,1(8)		O11	233,2(4)		O11	231,1(8)
	O13	246,1(4)		O21	239,5(6)		O13	235,8(5)
	O21	244,1(7)		O22	237,7(9)		O21	239,4(7)
	O31	231,4(2)		O31	227,3(2)		O31	230,0(5)

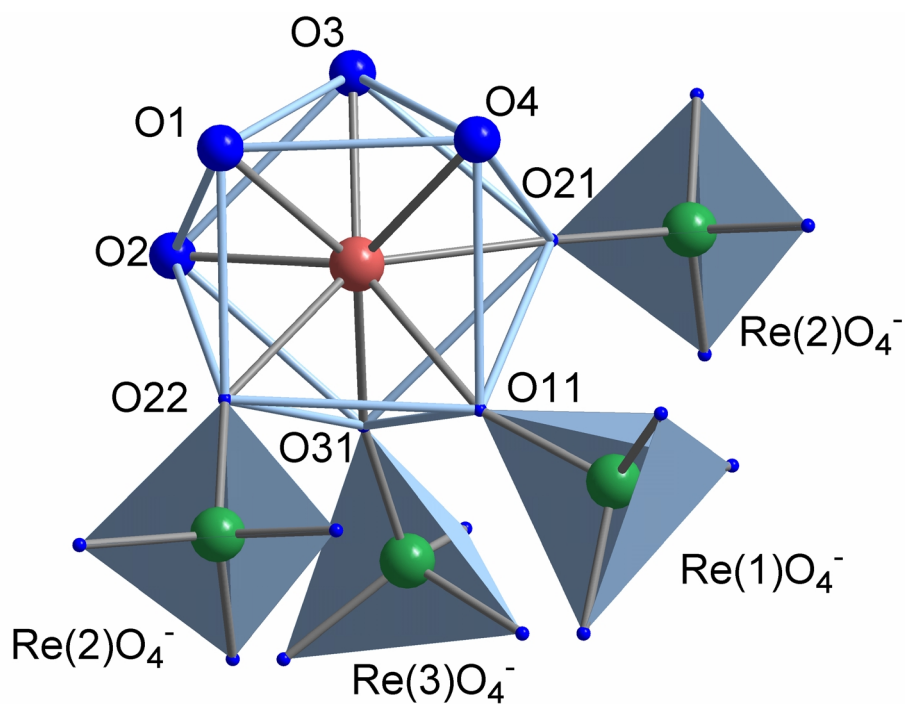


Abb. 19: Darstellung des Koordinationspolyeders um Tm^{3+} in der Kristallstruktur von $Tm(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$.

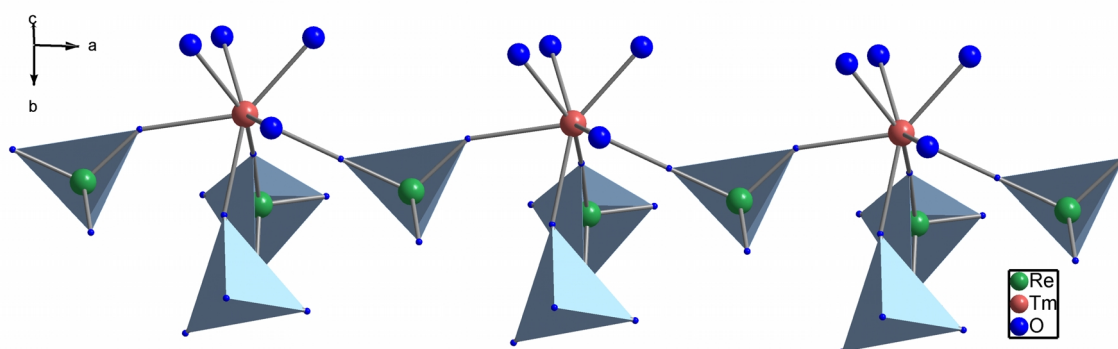


Abb. 20: Darstellung eines Strangs $\frac{1}{\infty}[\text{Tm}(\text{ReO}_4)_{2/1}(\text{ReO}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_4]$ in der Struktur von $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entlang [100].

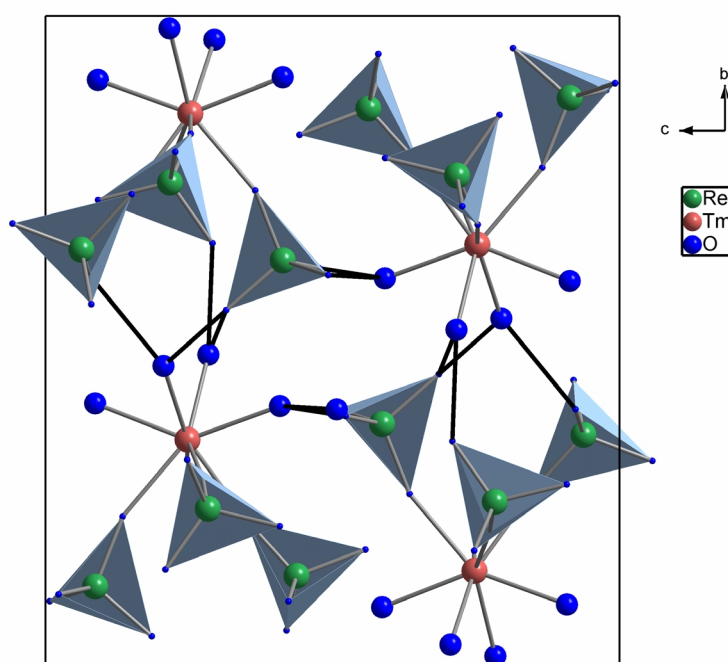


Abb. 21: Verknüpfung der in Abb. 20 gezeigten Stränge durch Wasserstoffbrücken. Die relativ starken Wechselwirkungen spiegeln sich in den Abständen D-H-A von 268 pm bis 277 pm wieder, die schwarz hervorgehoben sind.

2.1.3.2. Thermische Untersuchung von $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – III ($M = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}$)

Die thermische Analyse der Tetrahydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – III ($M = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}$) wurden am Beispiel von $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Dazu wurden ca. 18 mg der Substanz in einem Korundtiegel eingewogen, und bei strömendem Argon mit 10K/min bis auf 1000°C aufgeheizt.

Die DTA – Kurve zeigt einen endothermen Peak zwischen 99 °C und 167°C, der nach dem bei gleicher Temperatur in der korrelierten TG – Kurve beobachteten Massendifferenz den Verlust von zwei Wassermolekülen zugeordnet werden kann. Anschließend kann der zweite endotherme Peak zwischen 167°C und 220°C wiederum dem Verlust von den zwei verbleibenden H_2O – Molekülen zugewiesen werden. Anders als für die Tetrahydrate vom Typ I und II erfolgt die Entwässerung hier also nach einem „2+2“ – Prozess. Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich oberhalb von 700°C wiederum zu Tm_3ReO_8 und ist bis zur Endtemperatur der Analyse vollständig abgeschlossen.

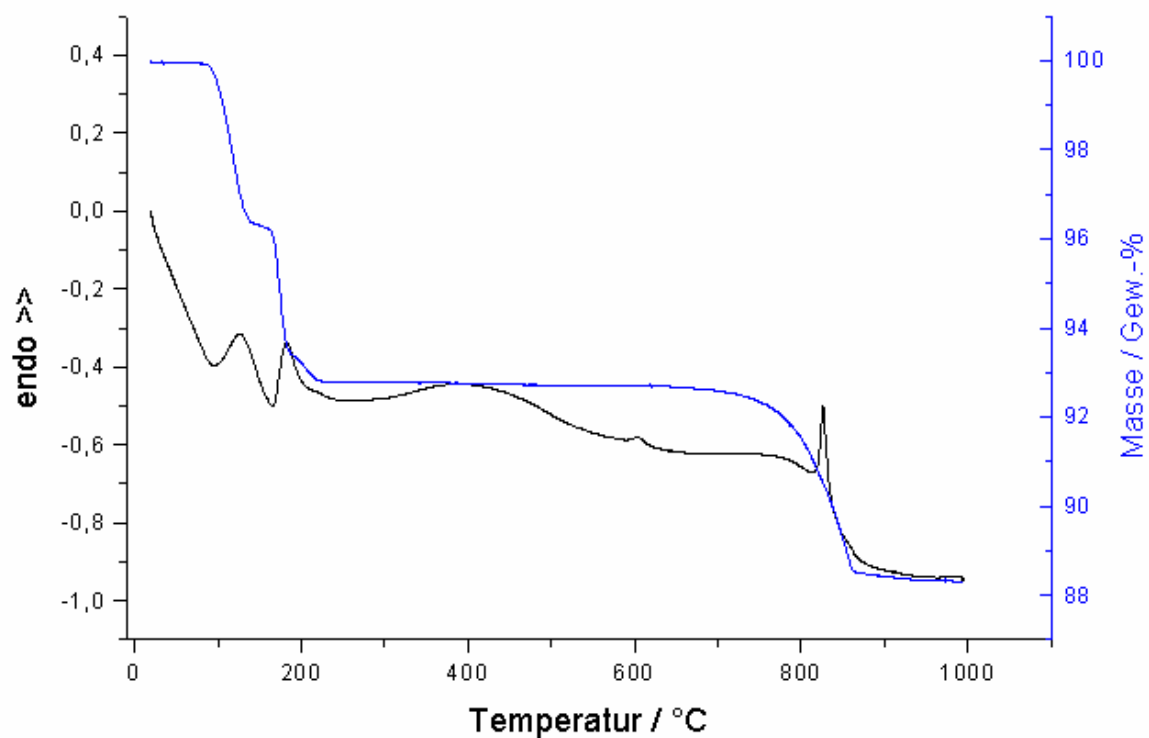


Abb. 22: DTA/TG - Untersuchung von $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 13: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Reaktion	T_{onset}	T_{max}	T_{end}	Massenverlust	
				beobachtet	berechnet
Entwässerung	99°C	128°C	167°C	3,6 %	3,6 %
Entwässerung	167°C	183°C	220°C	3,5 %	3,6 %
Zersetzung	700°C	820°C	900°C	4,7 %	4,9 %
				Σ 11,8 %	12,1 %

2.1.3.3. IR–spektroskopische Untersuchungen von $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – III (M = Y, Er, Tm)

Die IR-spektroskopischen Untersuchung der monoklinen Tetrahydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – III (M = Y, Er, Tm) wurden am Beispiel von $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Auch hier findet man in der Kristallstruktur von $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ C_1 – Lage-symmetrie für alle ReO_4^- - Gruppen, man kann also auch hier neun Schwingungsbanden erwarten. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen IR – und Raman – Banden für $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aufgelistet. Sie werden den Moden des freien ReO_4^- - Tetraeders (T_d – Symmetrie) (Anhang Tabelle 6.1) zugeordnet.

Tabelle 14: IR – und Raman – Banden [cm^{-1}] in $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

IR	Raman	Zuordnung
	993	$\nu_1(A_1)$; sym. Streckschwingung
	984	
	956	
	944	
	923	$\nu_3(F_2)$; asym. Streckschwingung
910		
	884	
	872	
599		
	359	$\nu_2(E)$, $\nu_4(F_2)$; sym., asym. Biegeschwingung
	339	

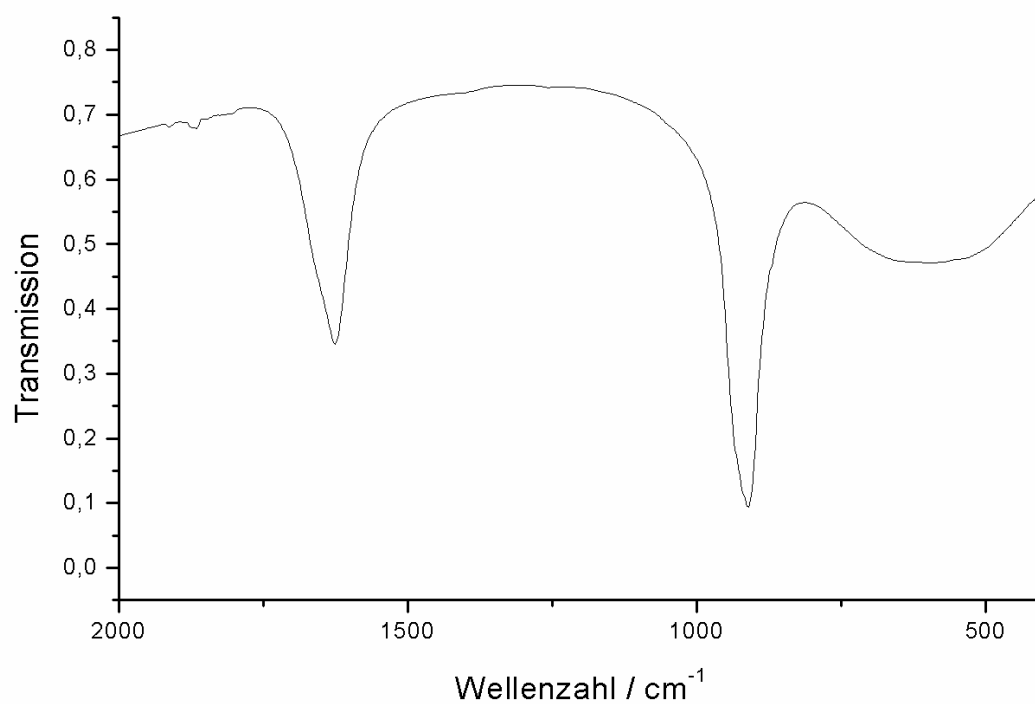


Abb. 23: IR – Spektrum von $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

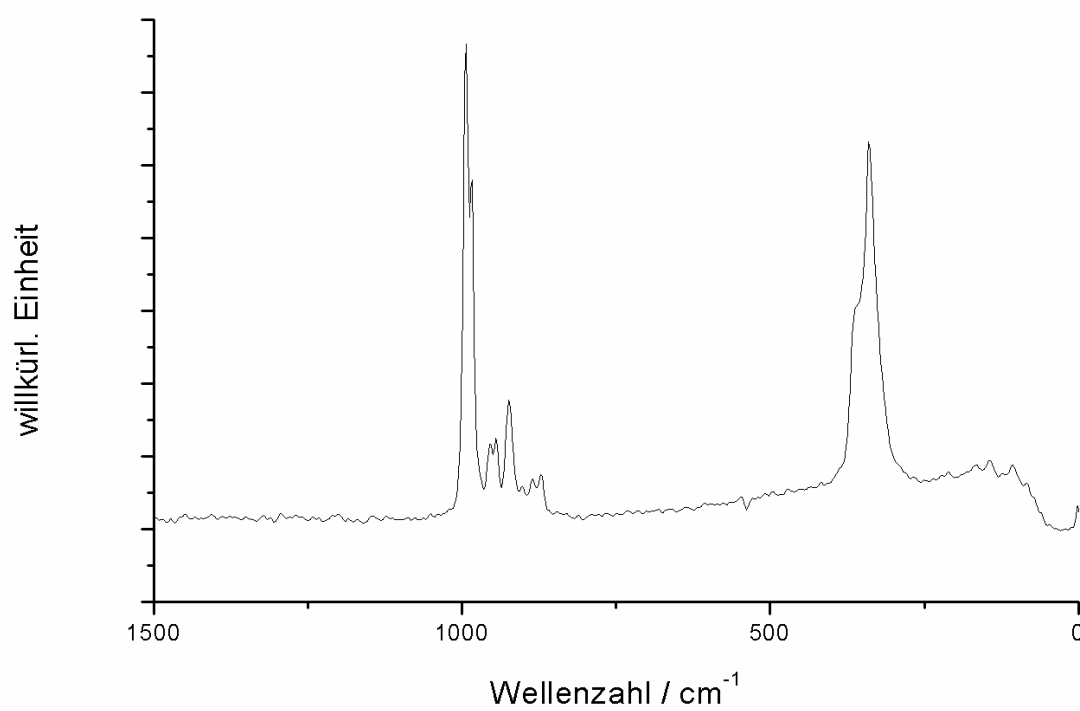


Abb. 24: Raman – Spektrum von $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2.1.4.1 Die Tetrahydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – IV ($M = \text{Nd, Ho, Er, Yb, Lu}$)

Tabelle 15: Gitterkonstanten von $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - IV ($M = \text{Nd, Ho, Er, Yb, Lu}$) (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 4$).

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	α [°]	β [°]	γ [°]
$\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	718,09(16)	877,83(19)	1207,6(3)	74,02(3)	83,22(3)	77,62(3)
$\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	717,56(13)	877,59(15)	1206,1(2)	73,826(14)	83,085(14)	77,597(14)
$\text{Er}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	716,3(1)	877,1(4)	1204,7(2)	73,85(4)	83,19(2)	77,61(2)
$\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	713,76(14)	874,22(17)	1199,6(3)	73,875(16)	83,210(16)	77,429(16)
$\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	712,17(16)	874,35(18)	1198,2(3)	73,980(17)	83,214(18)	77,392(17)

Die Tetrahydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - IV ($M = \text{Nd, Ho, Er, Yb, Lu}$) kristallisieren im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Kristallstruktur von $\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde erstmals 1976 von Ilyukhin et al. beschrieben [17]. Für $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ war bis dato dieser Strukturtyp unbekannt. In der Kristallstruktur werden die M^{3+} - Ionen von acht Sauerstoffatomen, welche von fünf Perrhenatgruppen und drei Wassermolekülen stammen, im Abstand von 228 bis 241 pm koordiniert. Das vierte Wassermolekül liegt ungebunden in der Kristallstruktur vor. Das Koordinationspolyeder hat die Form eines quadratischen Antiprismas (Abb. 25). Die fünf Perrhenatgruppen gruppieren sich in drei kristallographisch unterschiedliche Spezies. $\text{Re}(2)\text{O}_4^-$ koordiniert terminal an ein M^{3+} - Ion, $\text{Re}(1)\text{O}_4^-$ und $\text{Re}(3)\text{O}_4^-$ koordinieren an jeweils ein weiteres M^{3+} -Ion. Die Selten-Erd-Kationen werden über je eine Perrhenatgruppe zu unendlichen Ketten gemäß $\frac{1}{\infty} [\text{M}(\text{Re}(2)\text{O}_4)_{1/1}(\text{Re}(1)\text{O}_4)_{2/2}(\text{Re}(3)\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_3]$ entlang [100] verknüpft. Diese Ketten wiederum werden über je zwei ReO_4^- -Tetraeder zu Doppelketten verbunden (Abb. 26). Die Gesamtstruktur baut sich aus den über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltene Doppelketten auf (Abb. 27).

III. Spezieller Teil

Tabelle 16: Wichtige Abstände $M^{3+} - O^{2-}$ [pm] in $M(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$ (M = Nd, Ho, Er, Yb, Lu).

Nd1 -	O1	237,8(22)	Ho1 -	O1	236,7(10)	Er1 -	O1	236,0(9)
	O2	232,7(19)		O2	235,4(8)		O2	230,8(8)
	O3	237,5(26)		O3	232,6(9)		O3	233,7(10)
	O11	231,3(21)		O11	235,0(8)		O12	239,8(9)
	O12	232,7(21)		O12	232,6(8)		O13	232,1(11)
	O21	235,9(22)		O21	234,9(8)		O21	232,1(9)
	O31	241,1(23)		O31	240,3(7)		O31	232,5(8)
	O33	229,6(20)		O32	232,7(7)		O33	231,0(8)
Yb1 -	O1	231,6(6)	Lu1 -	O1	233,6(28)			
	O2	229,2(5)		O2	227,8(30)			
	O3	232,3(6)		O3	231,0(27)			
	O11	229,8(6)		O11	231,3(27)			
	O12	230,5(5)		O12	228,5(27)			
	O21	230,4(6)		O21	233,2(29)			
	O31	238,7(6)		O31	241,3(24)			
	O32	230,3(6)		O32	232,0(28)			

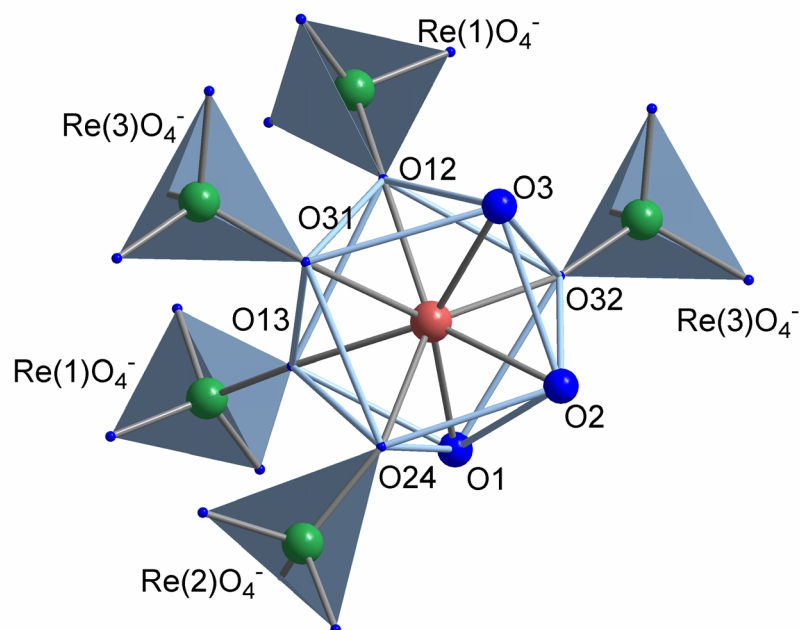


Abb. 25: Koordinationspolyeder um Ho^{3+} in $Ho(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$.

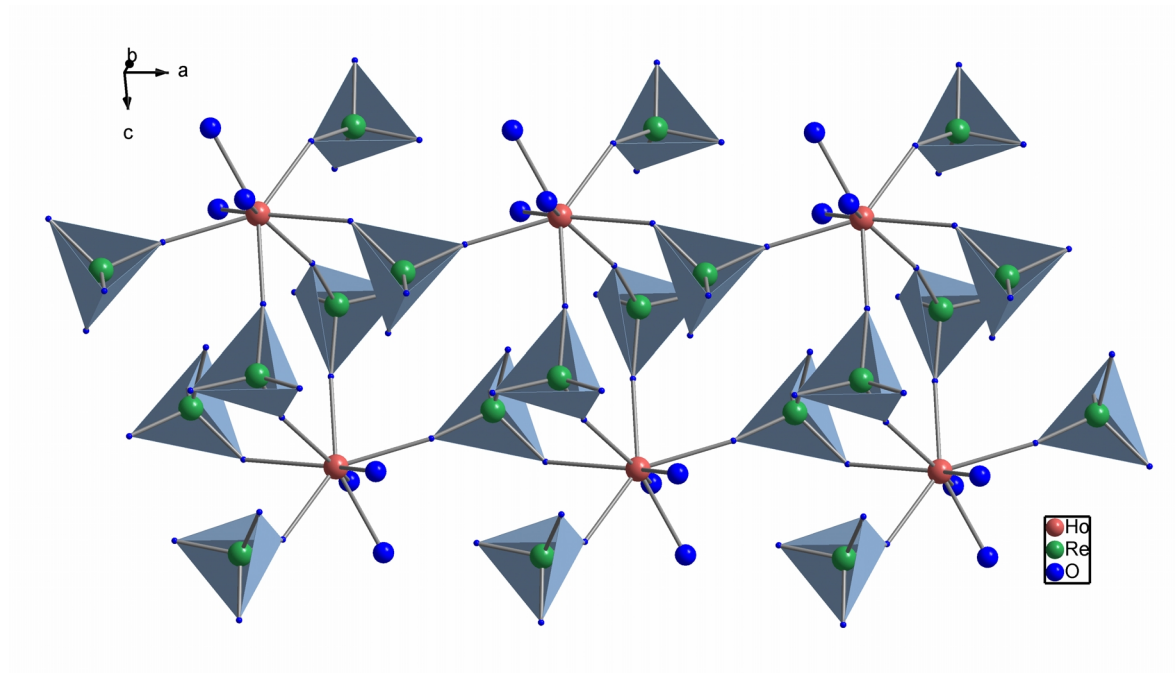


Abb. 26: Verknüpfung der $[\text{Ho}(\text{ReO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_3]$ – Polyeder zu Doppelketten gemäß ${}^1_{\infty}[\text{M}(\text{Re}(2)\text{O}_4)_{1/1}(\text{Re}(1)\text{O}_4)_{2/2}(\text{Re}(3)\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_3]$.

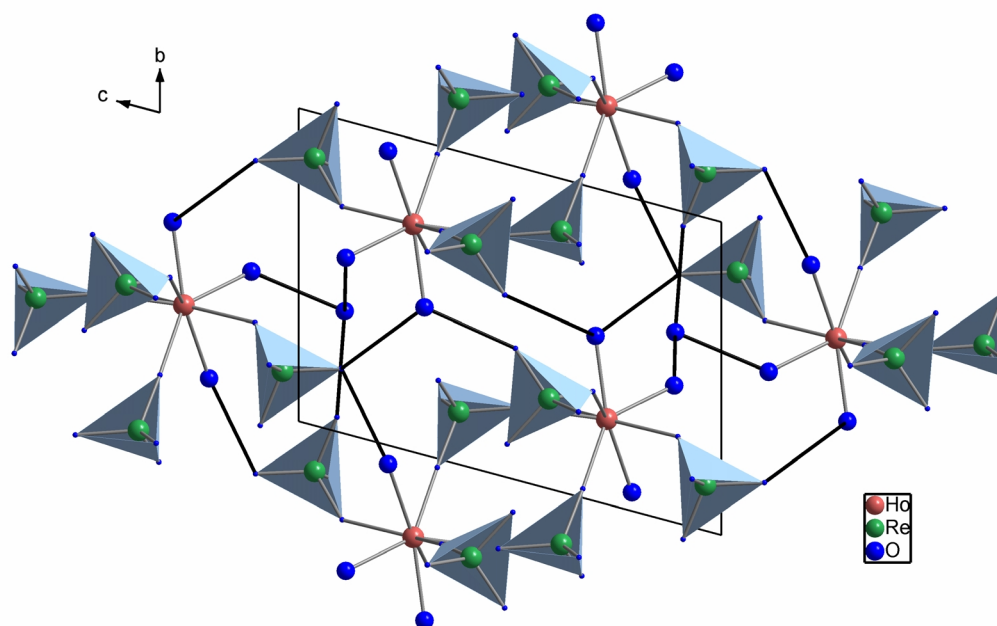


Abb. 27: Verknüpfung der Doppelketten ${}^1_{\infty}[(\text{M}(\text{Re}(2)\text{O}_4)_{1/1}(\text{Re}(1)\text{O}_4)_{2/2}(\text{Re}(3)\text{O}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_3)_2]$ über Wasserstoffbrücken-bindungen (schwarz hervorgehoben). Die Donor-Akzeptor-Abstände liegen zwischen 270 und 296 pm. Auch das freie H_2O -Molekül ist in das H-Brückensystem eingebunden.

2.1.4.2. Thermische Analyse von $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – IV ($M = \text{Nd, Ho, Er, Yb, Lu}$)

Für die Tetrahydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – IV wurde das thermische Verhalten für $M = \text{Lu}$ untersucht. Hierzu wurden ca. 17 mg der Substanz in einem Korundtiegel eingewogen. Bei strömendem Argon wurde der Tiegel mit 10K/min bis auf 1000°C aufgeheizt.

In der DTA – Kurve erkennt man zwischen 99°C und 167°C einen endothermen Peak, der mit einer Stufe in der TG – Kurve korreliert ist, die für den Verlust von 2 H_2O -Molekülen spricht. Die sich direkt anschließende zweite Stufe kann wiederum dem Verlust von zwei Wassermolekülen zugewiesen werden, auch diesmal handelt es sich um einen endothermen Vorgang. Auch hier erfolgt die Entwässerung in einem „2+2“ – Prozess, anders als bei den Tetrahydraten vom Typ I und II. Die Zersetzung der wasserfreien Verbindung führt auch hier wieder zu den Perrhenaten Lu_3ReO_8 . Der Prozess setzt jedoch schon merklich früher ein und ist bis zur Endtemperatur vollständig abgeschlossen.

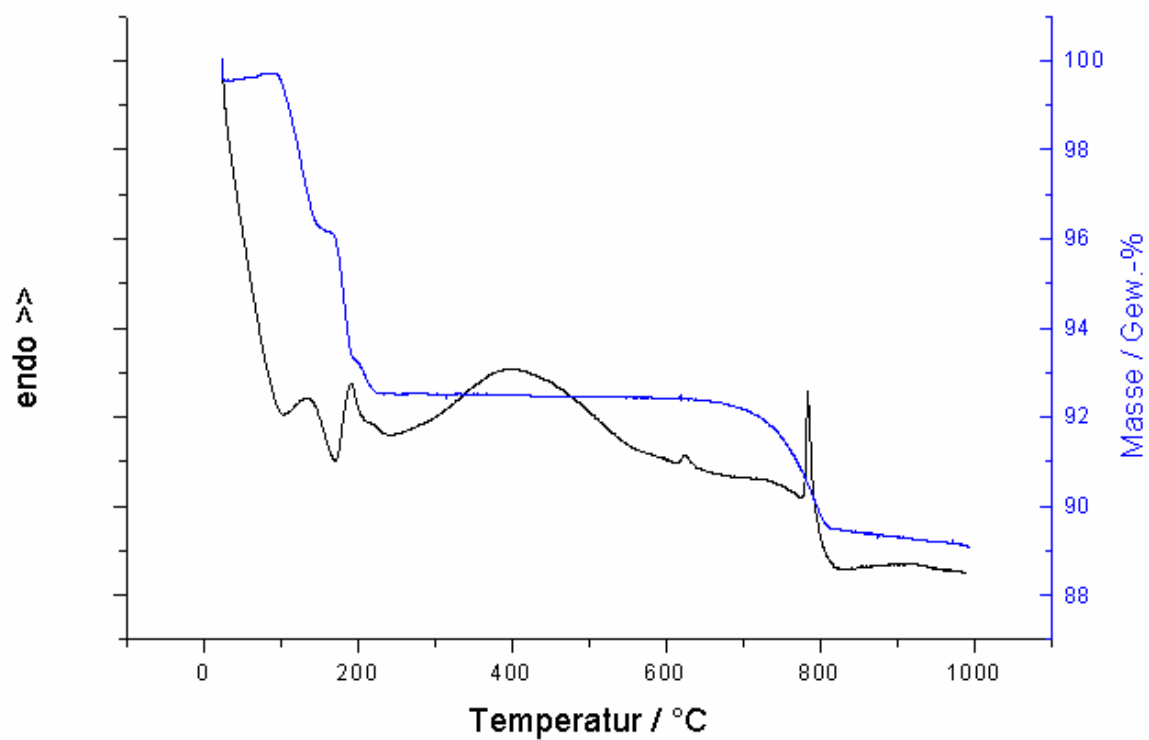


Abb. 28: DTA/TG - Untersuchung von $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 17: Daten zum thermischen Abbau von $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Reaktion	T_{onset}	T_{max}	T_{end}	Massenverlust	
				beobachtet	berechnet
Entwässerung	102°C	133°C	172°C	3,6 %	3,6 %
Entwässerung	172°C	192°C	219°C	3,9 %	3,6 %
Zersetzung	700°C	790°C	820°C	3,3 %	3,9 %
				Σ 10,8 %	11,1 %

2.1.4.3. IR–spektroskopische Untersuchungen der Tetrahydrate

$M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – IV (M = Nd, Ho, Er, Yb, Lu)

Die IR-spektroskopischen Untersuchung der triklinen Tetrahydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – IV (M = Nd, Ho, Er, Yb, Lu) wurden am Beispiel von $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Auch hier findet man in der Kristallstruktur von $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ C_1 -Symmetrie für die ReO_4^- -Ionen. D.h. man kann auch hier neun Schwingungsbanden (ohne Faktorgruppenaufspaltung) erwarten. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen IR – und Raman – Banden für $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aufgelistet. Sie werden den Moden des freien ReO_4^- -Tetraeders (T_d -Symmetrie) (Anhang Tabelle 6.1) zugeordnet.

Tabelle 18: Infrarot- und Ramanbanden [cm^{-1}] von $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

IR	Raman	Zuordnung
	994	$\nu_1(A_1)$; sym. Streckschwingung
	984	
	956	
	944	$\nu_3(F_2)$; asym. Streckschwingung
921	923	
912		
	887	
	872	$\nu_2(E), \nu_4(F_2)$; sym., asym. Biegeschwingung
	364	
	339	

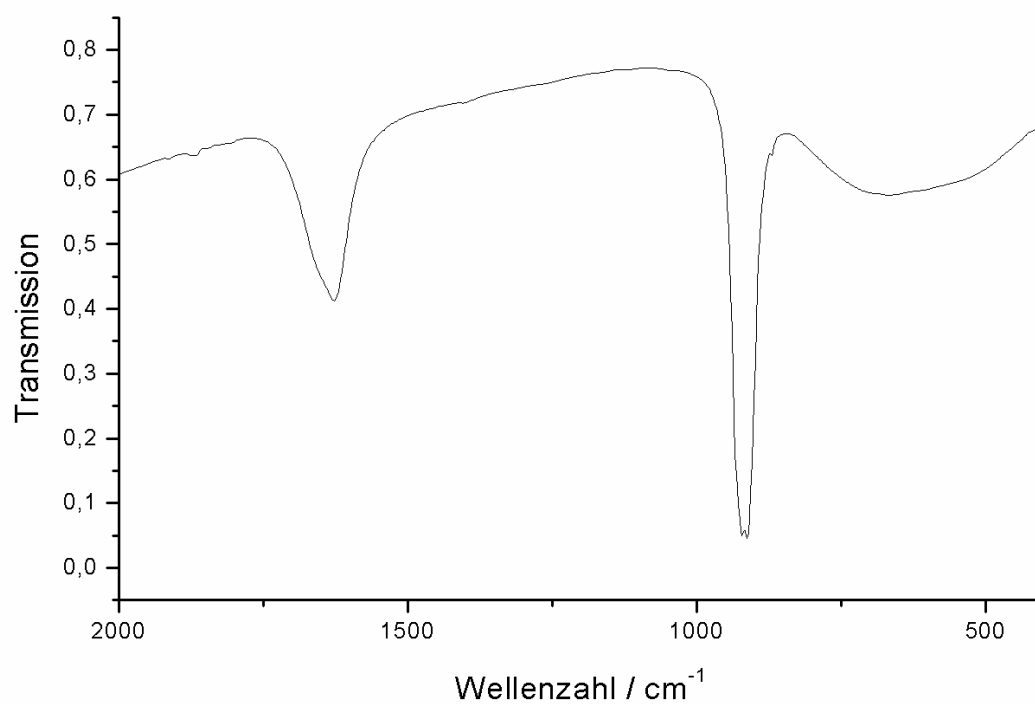


Abb. 29: IR – Spektrum von $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

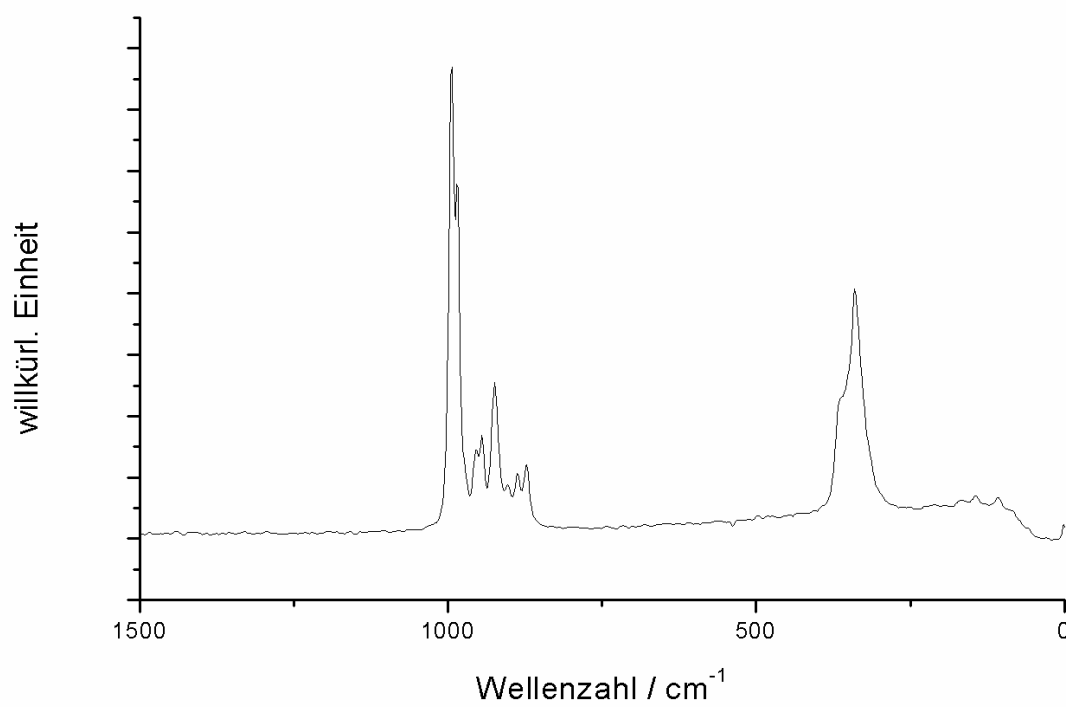


Abb. 30: Raman – Spektrum von $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2.1.5. Die Trihydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{La}, \text{Ce}$)

Tabelle 19: Gitterkonstanten von $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{La}, \text{Ce}$) (monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$).

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β [°]
$\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	760,6(1)	1385,1(2)	1295,1(2)	102,687(2)
$\text{Ce}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	758,24(8)	1377,29(12)	1291,48(13)	102,784(8)

Die Trihydrate $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{La}, \text{Ce}$) kristallisieren monoklin mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristallstruktur wurde erstmals für $\text{Pr}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [18] dann für $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [16] und letztlich für $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [19] beschrieben. Für $\text{Ce}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist dieser Strukturtyp neu. Die M^{3+} - Ionen werden dreifach-überkappt, trigonal-prismatisch von neun Sauerstoffatomen im Abstand von 250 bis 258 pm koordiniert. Die neun Sauerstoffatome stammen von sechs ReO_4^- -Tetraedern und drei Sauerstoffatomen (Abb. 31). Es lassen sich drei kristallographisch unterscheidbare Perrhenatgruppen in der Kristallstruktur finden. Die Gruppe $\text{Re}(1)\text{O}_4^-$ koordiniert an drei M^{3+} -Ionen, während die Gruppe $\text{Re}(2)\text{O}_4^-$ nur an zwei M^{3+} -Ionen gebunden ist. Die Gruppe $\text{Re}(3)\text{O}_4^-$ ist terminal nur an ein M^{3+} - Ion gebunden. Über die $\text{Re}(1)\text{O}_4^-$ wird eine Doppelkette in der Art aufgebaut, dass zwei einfache Ketten $\frac{1}{\infty}[\text{M}(\text{Re}(1)\text{O}_4)_{2/2}]$ gegeneinander um die Hälfte der Translationsperiode M^{3+} - $\text{Re}(1)\text{O}_4^-$ verschoben sind (Abb. 32). Somit ergibt sich eine dreifache M^{3+} - Koordination am $\text{Re}(1)\text{O}_4^-$. $\text{Re}(2)\text{O}_4^-$ verknüpft die Doppelketten untereinander (Abb. 32) und ist dabei seinerseits in zweifacher Koordination von M^{3+} - Ionen, so dass man die Verknüpfung insgesamt gemäß $\frac{1}{\infty}[\text{M}(\text{Re}(1)\text{O}_4)_{3/3}(\text{Re}(2)\text{O}_4)_{2/2}(\text{Re}(1)\text{O}_4)_{1/1}]$ formulieren kann.

Tabelle 20: Wichtige Abstände $M^{3+} - O^{2-}$ [pm] von $M(ReO_4)_3 \cdot 3H_2O$ ($M = La, Ce$).

La1 -	O1	254,7(8)	Ce1 -	O1	251,4(6)
	O2	258,1(7)		O2	251,6(5)
	O3	255,7(8)		O3	252,9(6)
	O11	254,6(8)		O12	253,7(5)
	O12	256,3(8)		O13	256,5(5)
	O13	254,1(8)		O14	251,8(6)
	O21	252,0(7)		O22	251,4(5)
	O22	253,9(8)		O23	251,1(6)
	O31	252,2(8)		O32	250,0(5)

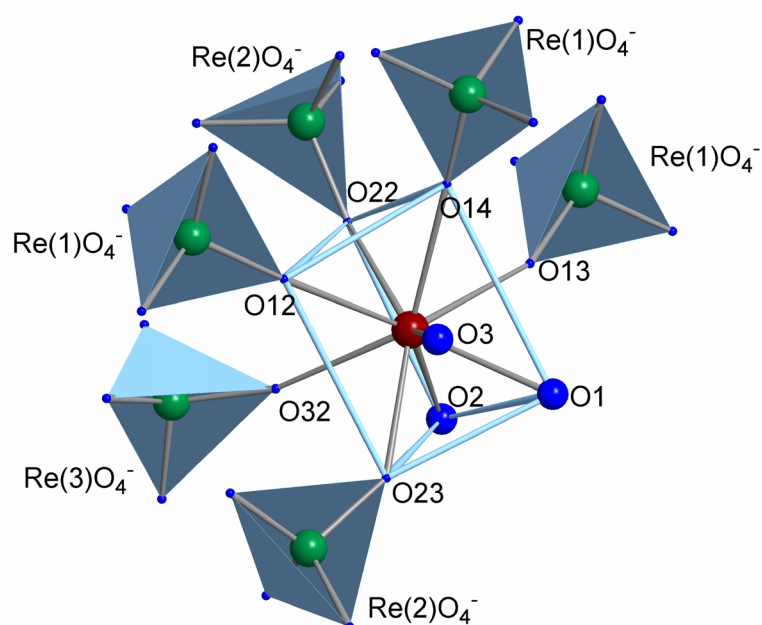


Abb. 31: Darstellung der Koordinationssphäre um M^{3+} in der Kristallstruktur von $Ce(ReO_4)_3 \cdot 3H_2O$; die trigonal prismatische Koordination ist hervorgehoben.

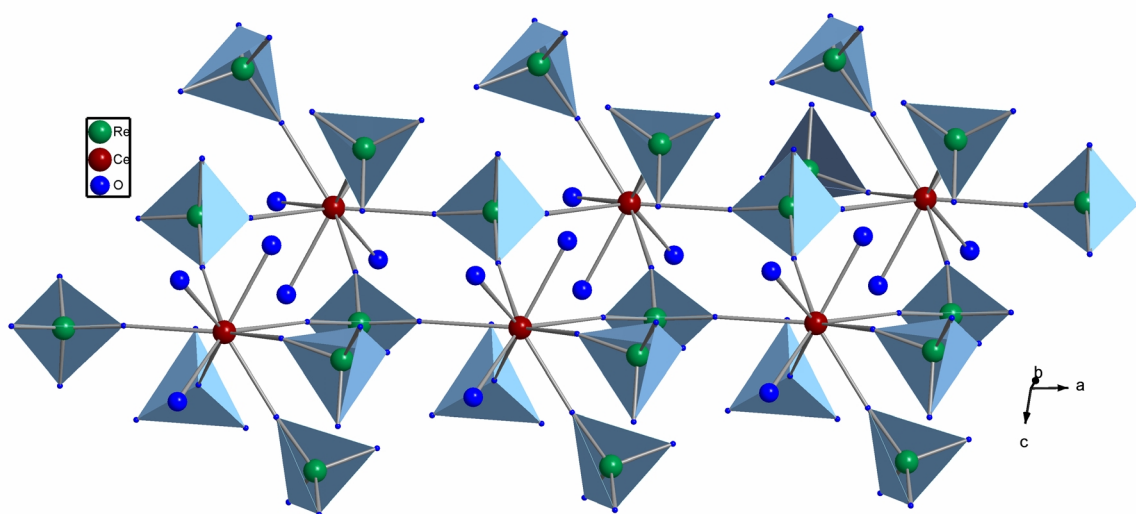


Abb. 32: Darstellung der Doppelkette $\frac{1}{\infty} [\text{M}(\text{Re}(1)\text{O}_4)_3/3(\text{Re}(2)\text{O}_4)_{2/2}(\text{Re}(1)\text{O}_4)_{1/1}]$ entlang $[100]$ in der Struktur von $\text{Ce}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

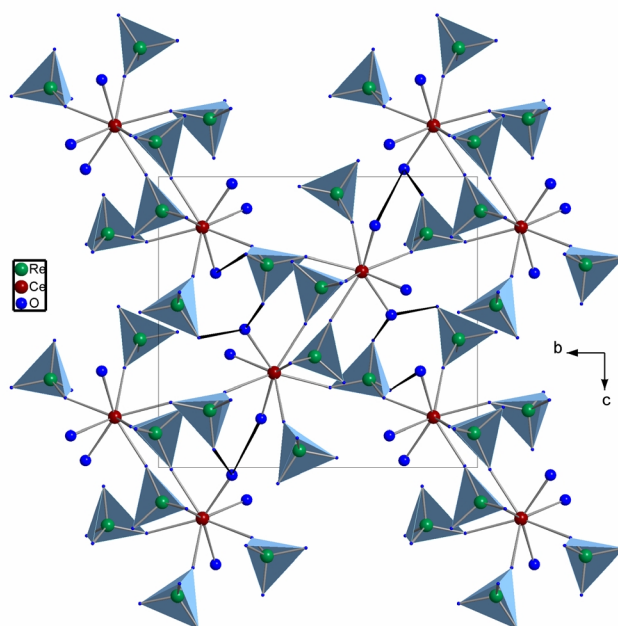


Abb. 33: Verknüpfung der in Abb. 32 gezeigten Doppelketten über die vier $\text{Re}(2)\text{O}_4^-$ - Gruppen (mögliche H-Brücken schwarz hervorgehoben).

2.1.6. Das Trihydrat $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **Tabelle 21:** Ausgewählte kristallographische Daten.

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	α [°]	β [°]	γ [°]
$\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	774,29(14)	801,69(15)	2091,1(5)	93,164(16)	92,188(16)	97,448(15)

$\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Sc^{3+} wird von sieben Sauerstoffatomen im Abstand von 213 bis 219 pm koordiniert.

Vier der sieben Sauerstoffatome stammen von ReO_4^- -Tetraedern und drei von Wassermolekülen (Abb. 34). Von den vier Perrhenatgruppen sind zwei an ein weiteres Sc^{3+} -Ion ($\text{Re}(1)\text{O}_4^-$) und zwei weitere an jeweils zwei Sc^{3+} -Ionen ($\text{Re}(2)\text{O}_4^-$) koordiniert. Die verknüpfenden $\text{Re}(2)\text{O}_4^-$ -Tetraeder bilden mit den Sc^{3+} -Kationen eine unendliche Zick-Zack-Kette entlang [100] der Zusammensetzung $\frac{1}{\infty}[\text{Sc}(\text{ReO}_4)_{2/1}(\text{ReO}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Abb. 35). Die Zick-Zack-Ketten werden untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Die Donor-Akzeptor-Abstände betragen 272 pm und 299 pm (Abb. 36). Bemerkenswert an der Kristallstruktur von $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist vor allem die ungewöhnliche Koordinationszahl von sieben für Sc^{3+} . Typischerweise dominiert die oktaedrische, sechsfache Koordination die Strukturchemie dieses Elements. Der Befund ist insbesondere deshalb unerwartet, als das die Kristallisation unter gewöhnlichen Bedingungen erfolgte, d.h. kein „äußerer Zwang“ zur Aufweitung der Koordinationssphäre bestand.

Tabelle 22: Wichtige Abstände Sc^{3+} - O^{2-} [pm] in $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Sc1 -	O101	217,0(11)	Sc2 -	O201	216,7(11)
	O102	213,2(10)		O202	216,0(10)
	O103	216,0(11)		O203	214,6(11)
	O13	219,4(11)		O12	226,9(10)
	O33	214,5(9)		O21	215,8(9)
	O43	218,9(11)		O41	215,4(11)
	O52	216,4(9)		O61	218,0(9)

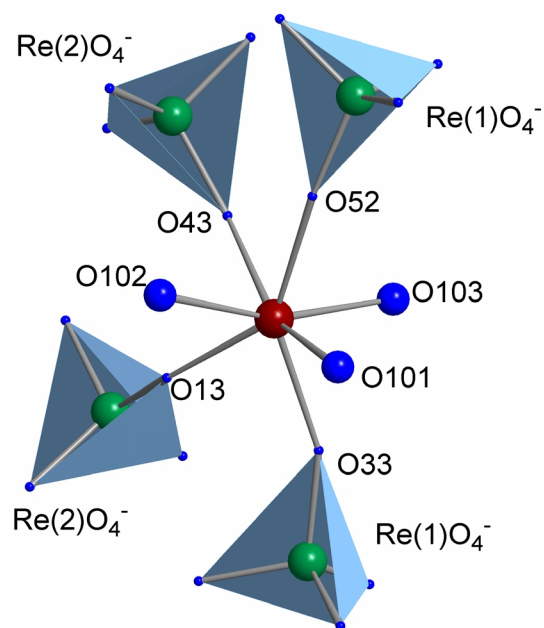


Abb. 34: Koordinationspolyeder um Sc^{3+} in $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

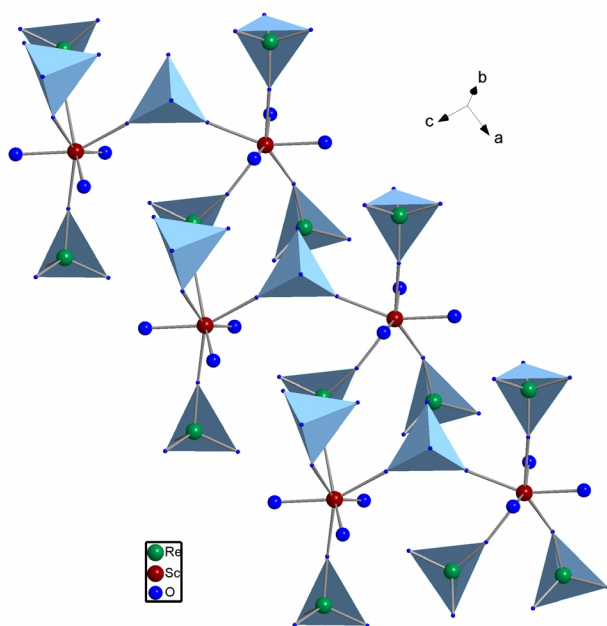


Abb. 35: Darstellung der Zick-Zack-Kette $\frac{1}{\infty} [\text{Sc}(\text{ReO}_4)_{2/1}(\text{ReO}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_3]$ in der Kristallstruktur von $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

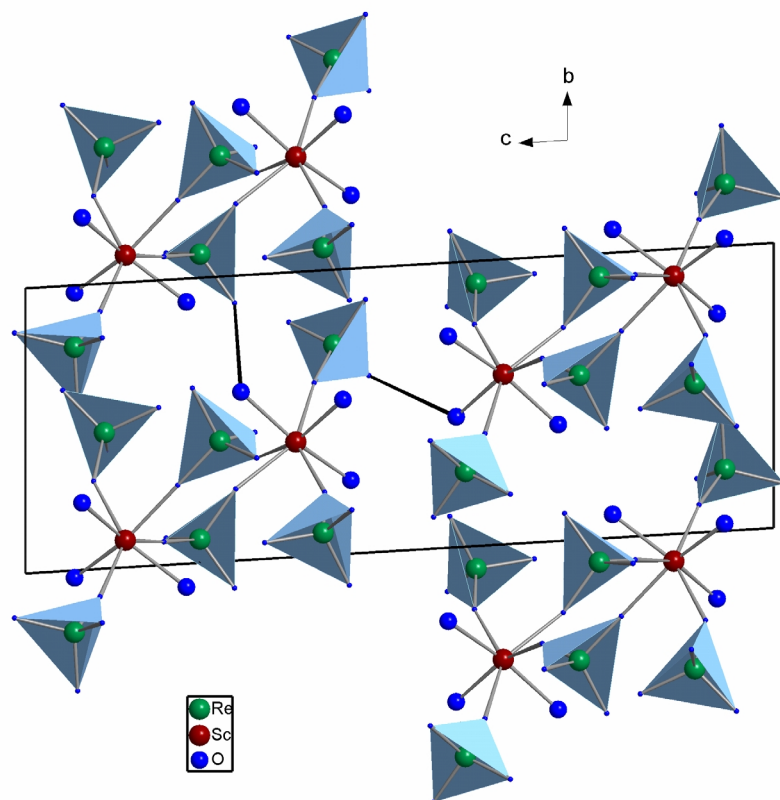


Abb. 36: Verknüpfung der Zick-Zack-Ketten über Wasserstoffbrückenbindungen (schwarz hervorgehoben).

2.2. Wasserfreie Perrhenate

2.2.1. Synthese und Kristallstruktur von $\text{Na}_{0,75}\text{M}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ (M = Y, La-Nd, Sm, Gd, Tb, Lu)

Tabelle 23: Gitterkonstanten von $\text{Na}_{0,75}\text{M}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ (M = Y, La-Nd, Sm, Gd, Tb, Lu) (hexagonal, $\text{P6}_3/\text{m}$, $Z = 2$).

	a [pm]	b [pm]	c [pm]
$\text{Na}_{0,79}\text{Y}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$	999,66(17)	999,66(17)	621,06(9)
$\text{Na}_{0,69}\text{La}_{0,79}(\text{ReO}_4)_3$	1009,73(15)	1009,73(15)	643,62(8)
$\text{Na}_{0,73}\text{Ce}_{0,79}(\text{ReO}_4)_3$	1007,43(15)	1007,43(15)	641,80(8)
$\text{Na}_{0,80}\text{Pr}_{0,78}(\text{ReO}_4)_3$	1006,56(16)	1006,56(16)	639,95(11)
$\text{Na}_{0,86}\text{Nd}_{0,71}(\text{ReO}_4)_3$	1000,02(10)	1000,02(10)	636,08(5)
$\text{Na}_{0,83}\text{Sm}_{0,73}(\text{ReO}_4)_3$	1004,5(8)	1004,5(8)	628,5(4)
$\text{Na}_{0,59}\text{Gd}_{0,78}(\text{ReO}_4)_3$	998,02(15)	998,02(15)	627,08(8)
$\text{Na}_{0,91}\text{Tb}_{0,70}(\text{ReO}_4)_3$	1000,47(15)	1000,47(15)	626,52(6)
$\text{Na}_{0,87}\text{Lu}_{0,69}(\text{ReO}_4)_3$	100,16(15)	100,16(15)	614,09(10)

Die Verbindungen $\text{Na}_{0,75}\text{M}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ (M = Y, La-Nd, Sm, Gd, Tb, Lu) lassen sich auf drei recht unterschiedlichen Wegen darstellen. Als ersten Syntheseweg kann man eine Festkörperreaktion formulieren, bei der ein aus der Umsetzung von Rhenium mit den entsprechenden Oxiden M_2O_3 (M = Y, La – Nd, Sm, Gd, Tb, Lu) erhaltenes Pulver, $\text{M}(\text{ReO}_4)_3$, mit NaCl bei 820°C umgesetzt wird. Der zweite Weg ist die Direktsynthese, bei der NaReO_4 mit dem entsprechenden $\text{M}(\text{ReO}_4)_3$ - Pulver (M = Y, La-Nd, Sm, Gd, Tb, Lu) in einer Kieselglasampulle bei 450°C umgesetzt wird. Die dritte Synthese erfolgt auf nass-chemischem Weg, wobei NaReO_4 mit dem entsprechenden $\text{M}(\text{ReO}_4)_3$ - Pulver (M=Y, La-Nd, Sm, Gd, Tb, Lu) in wässriger Lösung umgesetzt und das erhaltene Hydrat anschließend entwässert wird. Die erhaltenen wasserfreien Perrhenate $\text{Na}_{0,75}\text{M}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ (M = Y, La-Nd, Sm, Gd, Tb, Lu) kristallisieren im hexagonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $\text{P6}_3/\text{m}$. Nichtstöchiometrische Zusammensetzung von Verbindungen mit Selten-Erd-Elementen findet man auch bei Derivaten der Trihalogenide der leichten Selten-Erd-Elemente M = La-Gd. Auch diese kristallisieren hexagonal im UCl_3 – Typ. Die Anordnung der dreifach-überkappten trigonal-prismatischen $[\text{MCl}_9]$ – Polyeder zu

III. Spezieller Teil

Strängen entlang [001] führt zum Auftreten von Kanälen in gleicher Richtung. Diese bieten hinreichend Platz, um zusätzliche Kationen, wie z.B. Na^+ , aufzunehmen. Der Ladungsausgleich kann dabei auf zwei verschiedene Weisen erreicht werden. Zum einem durch partielle Reduktion der Selten-Erd-Ionen unter Bildung gemischtvalenter Chloride wie NaM_2Cl_6 ($\text{M} = \text{Pr} - \text{Eu}$), die demnach als Additions-Varianten des UCl_3 - Typs aufzufassen sind. Zum anderen durch Austausch von M^{3+} - Ionen gegen A^+ , wie in den Additions-Substitutions-Varianten $\text{Na}_{2x}(\text{Na}_x\text{M}_{2-x})\text{Cl}_6$, denen üblicherweise die Summenformel $\text{Na}_3\text{M}_5\text{Cl}_{18}$ zugeschrieben wird, x also den Wert $1/3$ annimmt [43]. Der höchste bisher beobachtete Wert für x beträgt 0,36. Ein höherer Na^+ - Gehalt ist nicht bekannt und für $x = 0,5$, entsprechend $\text{Na}_{1,5}\text{M}_{1,5}\text{Cl}_6 = \text{NaMCl}_4$, werden andere Strukturtypen gefunden. Die Struktur von $\text{Na}_{0,75}\text{M}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{La-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu}$) wird im folgenden am Beispiel von $\text{Na}_{0,75}\text{Pr}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ diskutiert. In der Kristallstruktur sind die Pr^{3+} - Ionen neunfach in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas von Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 38). Die Abstände $\text{Pr}^{3+} - \text{O}^{2-}$ betragen 249 (6x) und 253 (3x) pm. Der Abstand zu den Prismenecken $\text{Pr}^{3+} - \text{O}^{2-}_{\text{Ecke}}$, ist in diesem Fall mit 249 pm vier pm kürzer als der Abstand zu den Kappen $\text{Pr}^{3+} - \text{O}^{2-}_{\text{Kappe}}$, mit 253 pm. Die Sauerstoffatome gehören zu neun ReO_4^- - Tetraedern. Alle ReO_4^- - Tetraeder koordinieren an insgesamt drei Pr^{3+} - Ionen, so dass man die Verknüpfung gemäß ${}^3_{\infty}[\text{Pr}(\text{ReO}_4)_{9/3}]$ formulieren kann. Die Prismen sind auch hier entlang [001] zu Strängen verknüpft, die gegeneinander um $1/2c$ verschoben sind (Abb. 39). Die Anordnung der Stränge nach Art einer hexagonalen Stabpackung führt zu Kanälen entlang [001], die mit Na^+ - Ionen besetzt sind. Um die Na^+ - Ionen sind Sauerstoffatome in der Art angeordnet, dass sich eine Koordinationszahl von sechs und eine oktaedrische Koordinationssphäre ergeben (Abb. 40). Die Na^+ - Lagen in den Kanälen sind nur zur Hälfte besetzt und auf der M^{3+} - Lage befindet sich zum Ladungsausgleich ca. 25% Natrium. Somit lässt sich die Verbindung gemäß $\text{Na}_{0,5}(\text{Pr}_{0,75}\text{Na}_{0,25}(\text{ReO}_4)_3)$ formulieren, wobei diese Formulierung die „Ideal-Zusammensetzung“ wiedergibt. Die „reale“ Zusammensetzung, wie sie in Tabelle 23 angegeben ist, wurde durch die Freigabe der Besetzungsfaktoren für die M^{3+} - und Na^+ - Lagen bei der Strukturverfeinerung mittels SHELXL [8] erhalten. Bemerkenswert bei dem vorgestellten Strukturtyp ist sein Auftreten für alle

III. Spezieller Teil

Lanthanide, unabhängig von deren Größe. Insbesondere für die schweren Selten-Erd-Elemente Er – Lu ist die Koordinationszahl neun eher ungewöhnlich. Vergleicht man die Abstände der M^{3+} - Ionen zu den Ecken bzw. den Kappen der trigonalen Prismas stellt man jedoch mit abnehmendem Radius des M^{3+} - Ions die zunehmende Diskrepanz zwischen beiden Werten fest (Abb. 37). Diese kann als Übergang von der „reinen“ Neunfachkoordination zu einer „6 + 3“ – Koordination bei den kleineren M^{3+} - Ionen gedeutet werden.

Tabelle 24: Wichtige Abstände M^{3+} - O^{2-} [pm] in $Na_{0,75}M_{0,75}(ReO_4)_3$

(M=Y, La-Nd, Sm, Gd, Tb, Lu).

Y1 -	O1	249,6(11) (3x)	Sm1 -	O2	254,3(9) (3x)
	O3	239,9(9) (6x)		O3	245,9(9) (6x)
La1 -	O2	253,4(7) (6x)	Gd1 -	O2	252,3(13) (3x)
	O3	255,9(9) (3x)		O3	243,6(11) (6x)
Ce1 -	O2	253,1(12) (3x)	Tb1 -	O1	251,0(7) (3x)
	O3	251,0(10) (6x)		O3	241,4(7) (6x)
Pr1 -	O2	252,3(13) (3x)	Lu1 -	O1	237,3(10) (6x)
	O3	250,5(11) (6x)		O2	256,0(13) (3x)
Nd1 -	O2	253,4(5) (3x)			
	O3	248,8(4) (6x)			

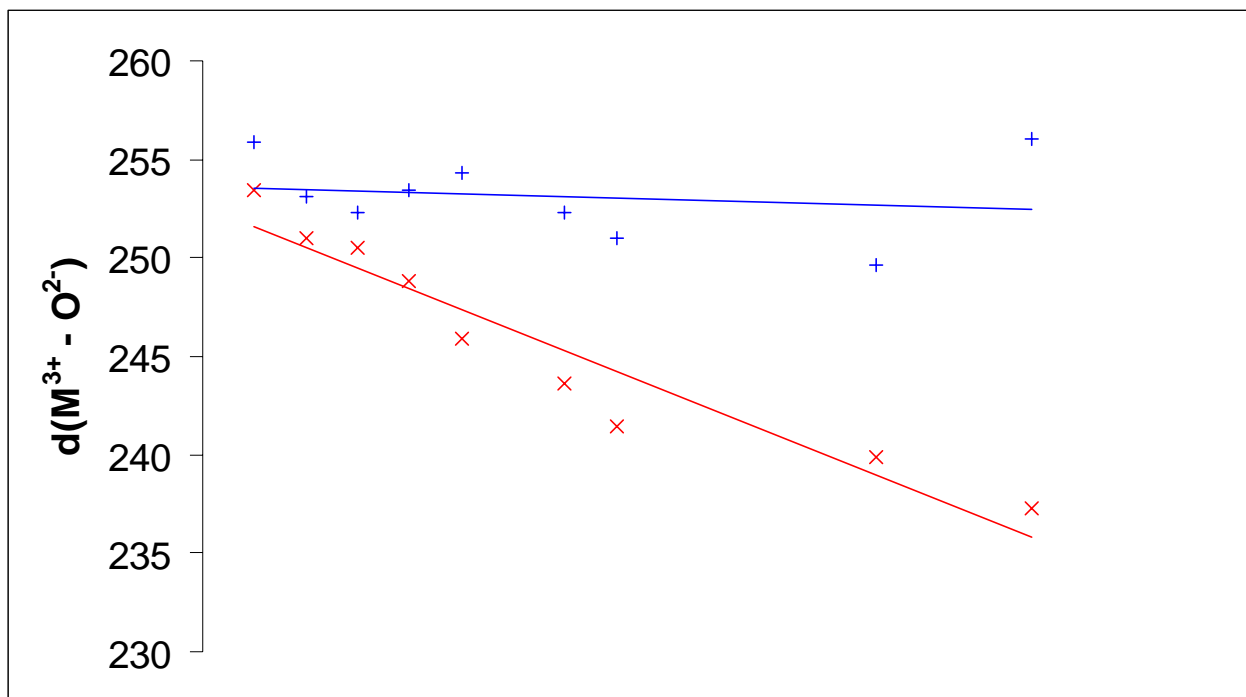


Abb. 37: Graphische Darstellung der Abstände $\text{M}^{3+} - \text{O}^{2-}_{\text{Kappe}}$ (blau) und $\text{M}^{3+} - \text{O}^{2-}_{\text{Ecke}}$ (rot) in Abhängigkeit des Ionenradius.

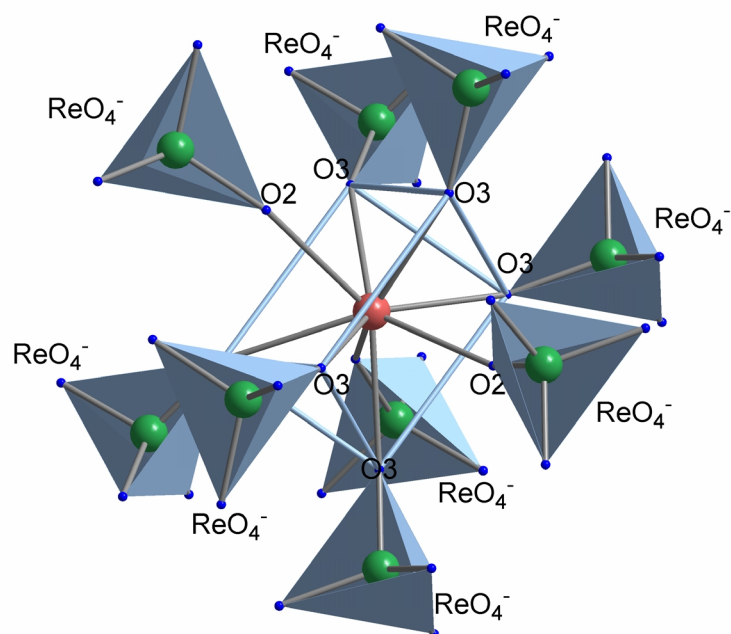


Abb. 38: Darstellung des Koordinationspolyeders um Pr^{3+} in der Kristallstruktur von $\text{Na}_{0,75}\text{Pr}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$.

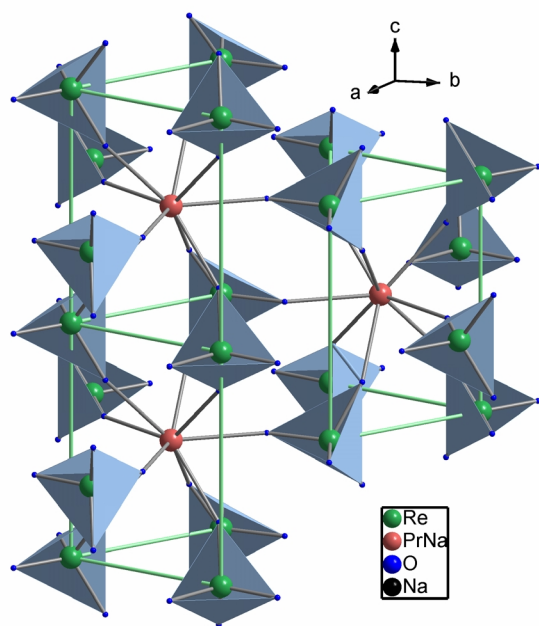


Abb. 39: Verknüpfung der $[\text{Pr}(\text{ReO}_4)_9]$ – Polyeder zu Strängen entlang $[001]$, die untereinander in der hexagonalen Ebene zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden werden.

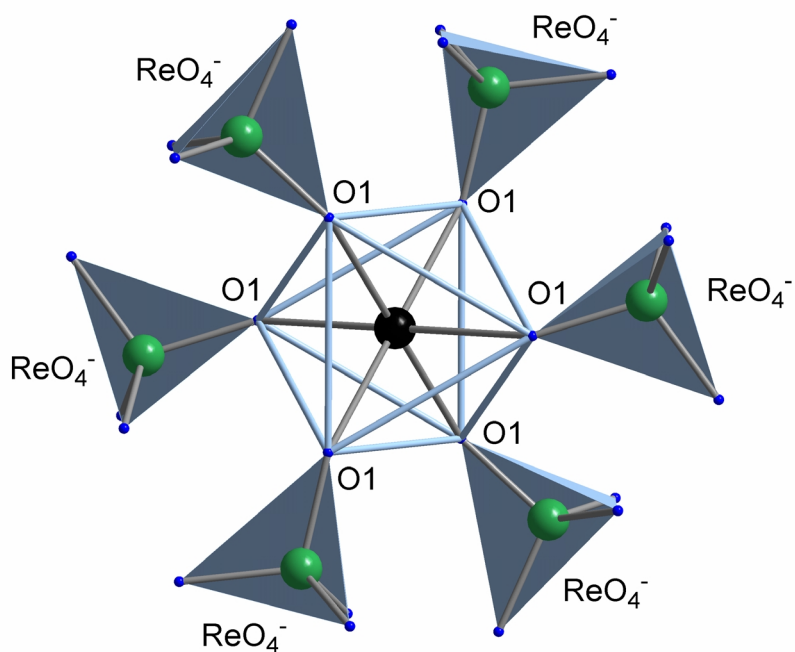


Abb. 40: Darstellung des Koordinationspolyeders um Na^+ in der Kristallstruktur von $\text{Na}_{0,75}\text{Pr}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$.

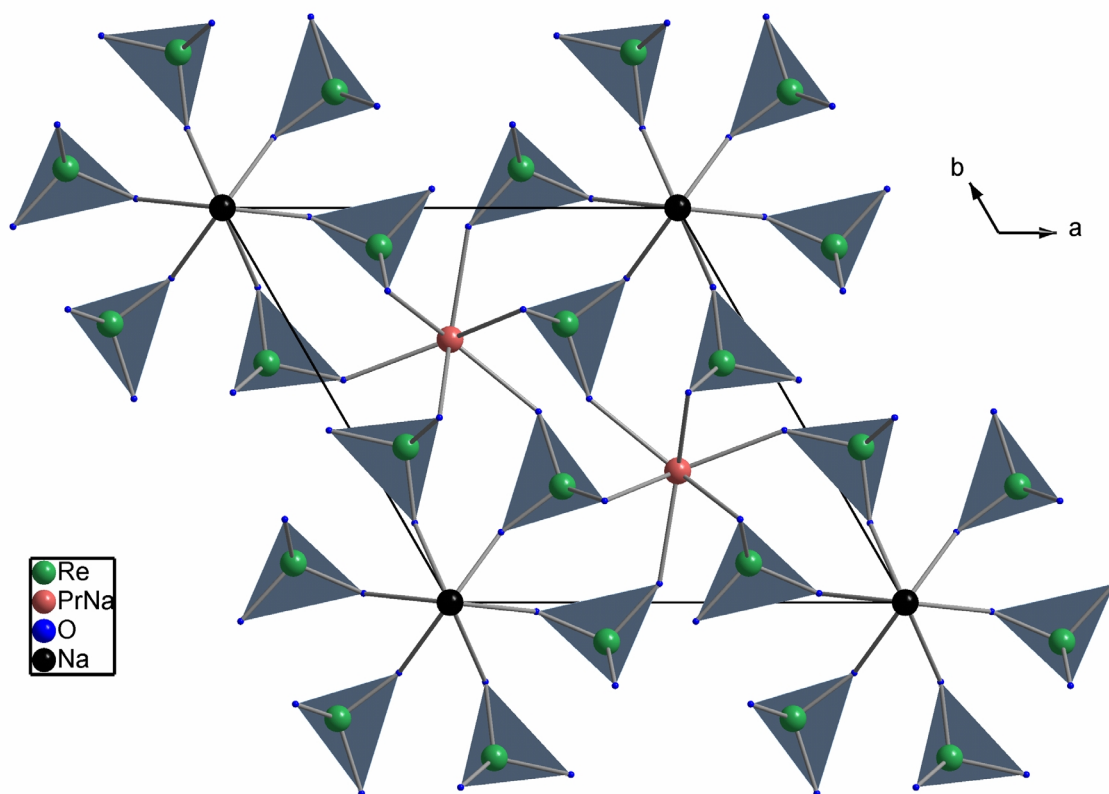


Abb. 41: Projektion der Gesamtstruktur von $\text{Na}_{0.5}(\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}(\text{ReO}_4)_3)$ auf (001).

2.2.2 Synthese und Kristallstruktur von Nd_3ReO_8

Tabelle 25: Einige kristallographische Daten.

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β [°]	Svstem	Raumgruppe
Nd_3ReO_8	746,45(12)	612,44(7)	1415,0(2)	98,935(19)	monoklin	$P2_1/n$

Die Verbindung Nd_3ReO_8 erhält man als Endprodukt bei der thermischen Zersetzung von $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3$. Die erhaltenen Einkristalle sind tiefrot. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur wurde erstmals für Sm_3ReO_8 [11] und Y_3ReO_8 [12] aufgeklärt, wobei eine andere Aufstellung der Raumgruppe gewählt wurde ($P2_1/a$). Des Weiteren wurde bereits La_3ReO_8 beschrieben, das aber eine andere Kristallstruktur aufweist (Raumgruppe $P2_1/m$) [20]. In der Kristallstruktur von Nd_3ReO_8 wird Nd^{3+} von acht Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten, quadratischen Antiprismas (im Abstand von 223 bis 268 pm) koordiniert (Abb. 42). Die „ Re^{7+} - Ionen“ sind oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 43). Die Aufweitung der Koordinationsphäre am Rhenium führt zu deutlich größeren Abständen $\text{Re} - \text{O}$ (180 bis 195 pm) verglichen mit der tetraedrischen Koordination. Eine besonders anschauliche Beschreibung der Struktur ergibt sich bei einer Betrachtung ausgehend von den freien Oxidionen, die gemäß $\text{Nd}_3[\text{ReO}_6]\text{O}_2$ in der Verbindung vorliegen. Sie zentrieren $[\text{Nd}_4]$ – Tetraeder, wobei sich Abstände von 232 bis 247 pm zu den Ecken des Tetraeders ergeben (Abb. 44). Die $[\text{ONd}_4]$ – Tetraeder sind über Kanten gemäß $\{_{\infty}^1[\text{ONd}_{2/4}\text{Nd}_{2/2}]_2\}^{5+}$ zu Doppelketten verknüpft. Die $[\text{ReO}_6]$ – Oktaeder liegen zwischen diesen Strängen und weisen keine gemeinsamen Ecken oder Kanten mit den Tetraeder-Strängen auf (Abb. 45). In der Literatur findet man bei den Selten-Erd-Oxid-Halogeniden und bei den Selten-Erd-Chalkogeniden eine Vielzahl von Strukturen mit sauerstoffzentrierten $[\text{M}_4]$ – Tetraedern. Es werden sowohl isolierte $[\text{OM}_4]$ – Tetraeder, als auch über eine Kante verknüpfte Tetraederdoppel diskutiert. Unter sauerstoffärmeren Bedingungen neigen die $[\text{OM}_4]$ – Tetraeder zur Kondensation zu Ketten, Doppelketten und letztendlich zu Schichten [21].

Tabelle 26: Ausgewählte Abstände der Verbindung Nd_3ReO_8 in pm.

Nd1 -	O1	266,3(14)	Nd3 -	O1	268,1(11)
	O2	245,9(9)		O2	247,6(9)
	O4	232,2(10)		O3	250,4(10)
	O5	266,6(10)		O3	264,5(11)
	O6	231,7(10)		O4	231,9(11)
	O7	234,3(10)		O5	261,0(11)
	O8	246,4(11)		O6	223,4(11)
	O8	264,7(11)		O7	237,0(10)
Nd1 -	O1	266,3(14)	Re1 -	O1	180,8(14)
	O2	245,9(9)		O2	195,0(10)
	O4	232,2(10)		O3	188,9(9)
	O4	247,0(10)		O5	188,9(12)
	O5	255,0(12)		O7	184,3(12)
	O6	239,3(10)		O8	190,4(9)
	O6	243,7(10)			
	O8	267,5(9)			

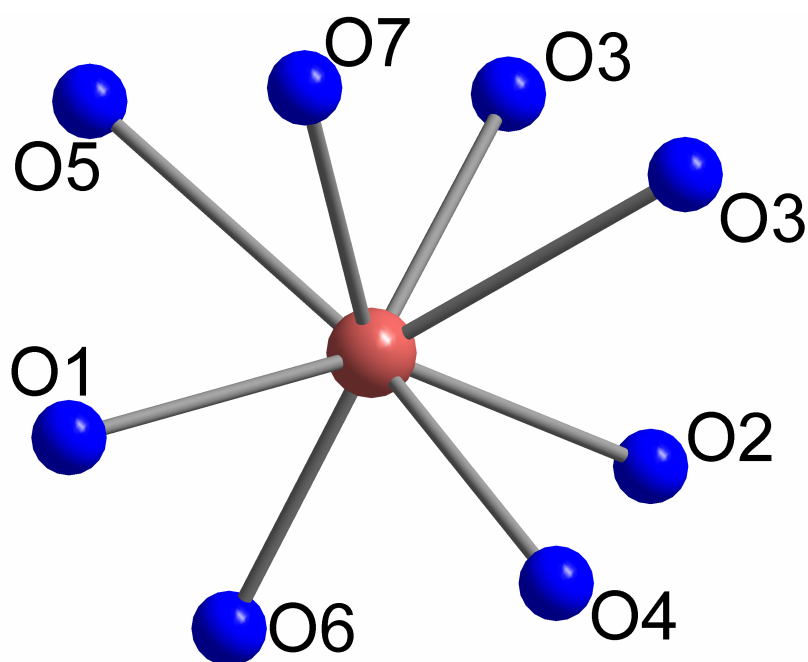


Abb. 42: Darstellung der Koordinationssphäre um Nd^{3+} in der Kristallstruktur von Nd_3ReO_8 .

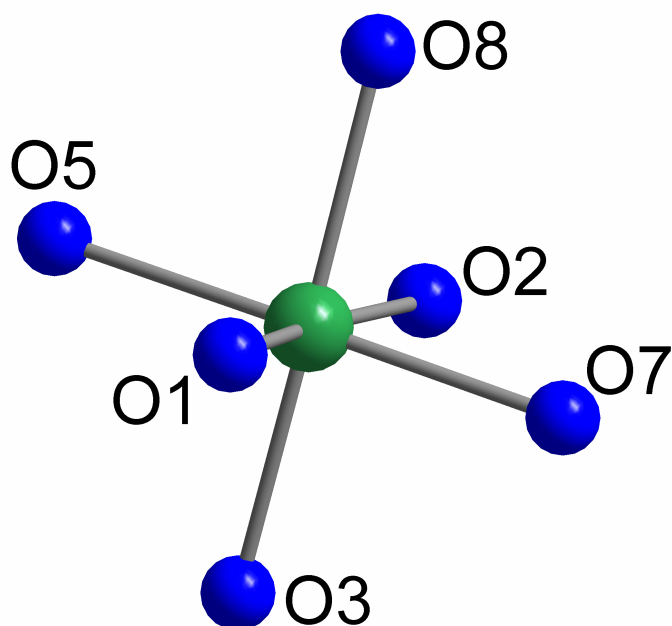


Abb. 43: Das oktaedrische $[\text{ReO}_6]^{5+}$ - Ion in der Kristallstruktur von Nd_3ReO_8 .

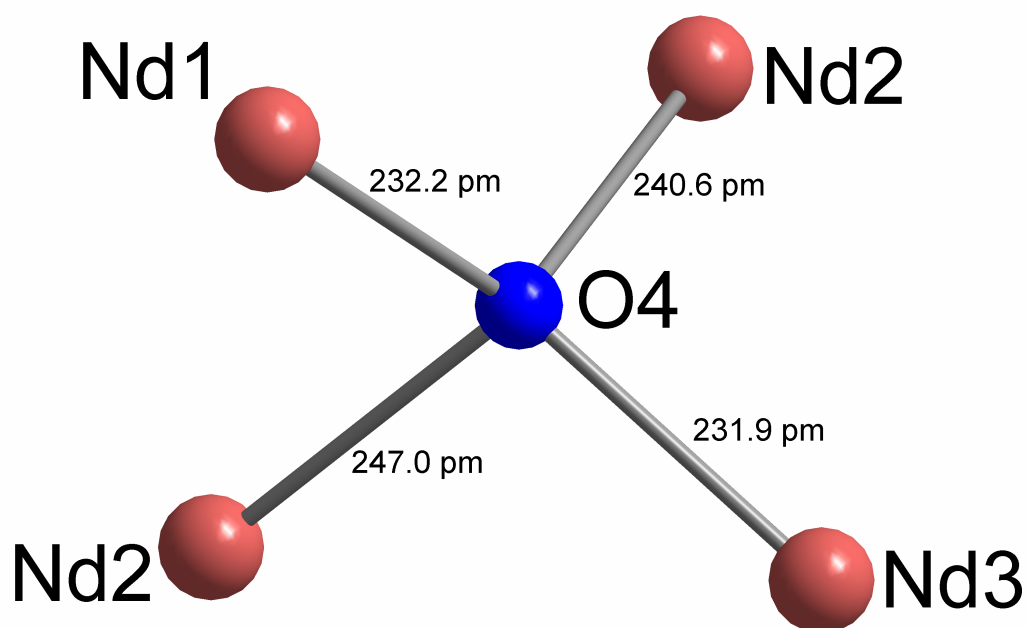


Abb. 44: Abbildung eines Neodymtetraeders mit einem Oxidion im Zentrum.

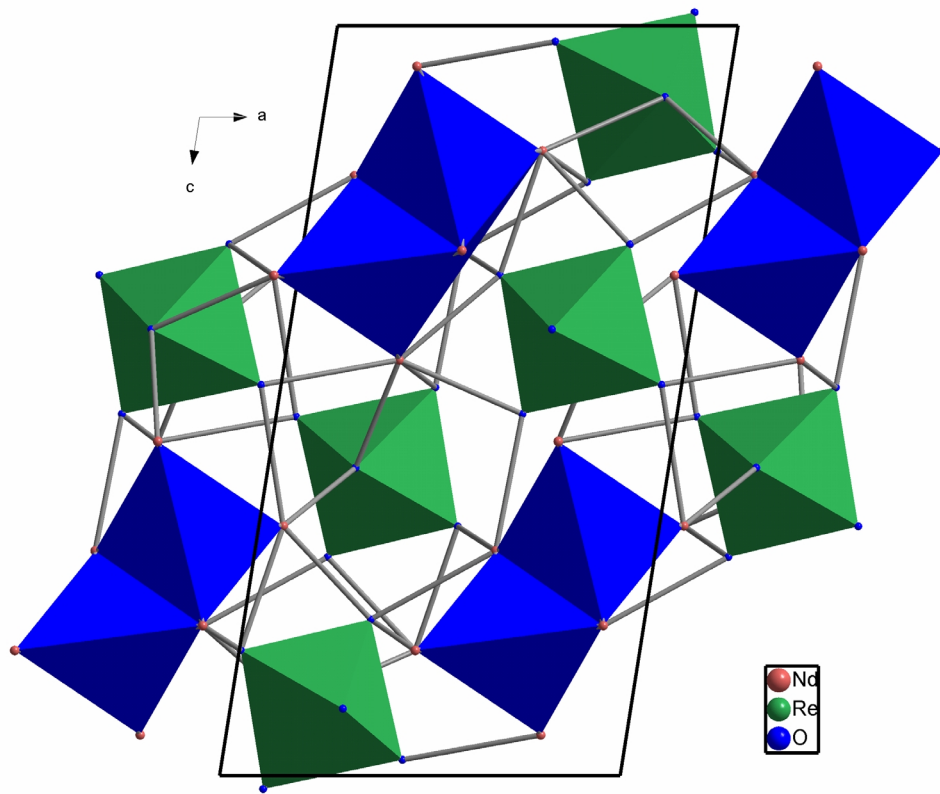


Abb. 45: Projektion der Gesamtstruktur von Nd_3ReO_8 auf (010). Die $[\text{ReO}_6]$ – Oktaeder (grün) liegen isoliert zwischen den $[\text{ONd}_{2/4}\text{Nd}_{2/2}]_2$ – Strängen (blau).

3. Perchlorate der Selten-Erd-Elemente

Während nach den in Kapitel 1 und 2 vorgestellten Ergebnissen ReO_4^- - Ionen in wässriger Lösung bereitwillig in die Koordinationssphäre dreiwertiger Selten-Erd-Ionen eintreten, stellt sich die Situation im Falle des Perchloratanions grundlegend anders dar. Hier erhält man als Kristallisationsprodukt aus wässriger Lösung grundsätzlich Hexahydrate, die entsprechend ihres Aufbaus gemäß $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ formuliert werden müssen, d.h. dass die M^{3+} - Ionen ausschließlich von Wassermolekülen umgeben sind.

Die Hexahydrate können ohne Zersetzung entwässert werden, wenn man sie vorsichtig im Vakuum oder im Argonstrom erhitzt. Dabei können unter bestimmten Umständen sogar Einkristalle wasserärmerer Verbindungen erhalten werden. Auf diese Weise wurden die Kristallstrukturen von $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [22], $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [23], $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [24], $\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [24] und $\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [24] aufgeklärt. Darüberhinaus gelang mit $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ [25] erstmalig auch die Darstellung von Einkristallen eines wasserfreien Perchlorates. Den Versuchen zur Darstellung niederer Hydrate oder sogar wasserfreier Perchlorate der leichteren Lanthanide ist dieses Kapitel gewidmet.

3.1. Hydrate

3.1.1. Synthese und Kristallstruktur von $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Pr}$)

Tabelle 27: Einige kristallographische Daten.

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	System	Raumgruppe
$\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	586,44(8)	765,38(16)	1097,71(15)	orthorhombisch	$\text{Pmn}2_1$
$\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	580,01(7)	763,51(9)	1089,89(18)	orthorhombisch	$\text{Pmn}2_1$

Ein aus der Umsetzung von Selten-Erd-Sesquioxid M_2O_3 ($\text{M} = \text{La}, \text{Pr}$) mit Perchlorsäure (70%) erhaltenes Hexahydrat $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Pr}$) wird unter dynamischen Vakuum langsam mit $2^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 145°C erhitzt und nach 72 Stunden

wieder langsam mit $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei dieser vorsichtigen Vorgehensweise kommt man zu Einkristallen mit der Zusammensetzung $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Pr}$). Die Struktur wird im folgenden anhand der Praseodymverbindung beschrieben.

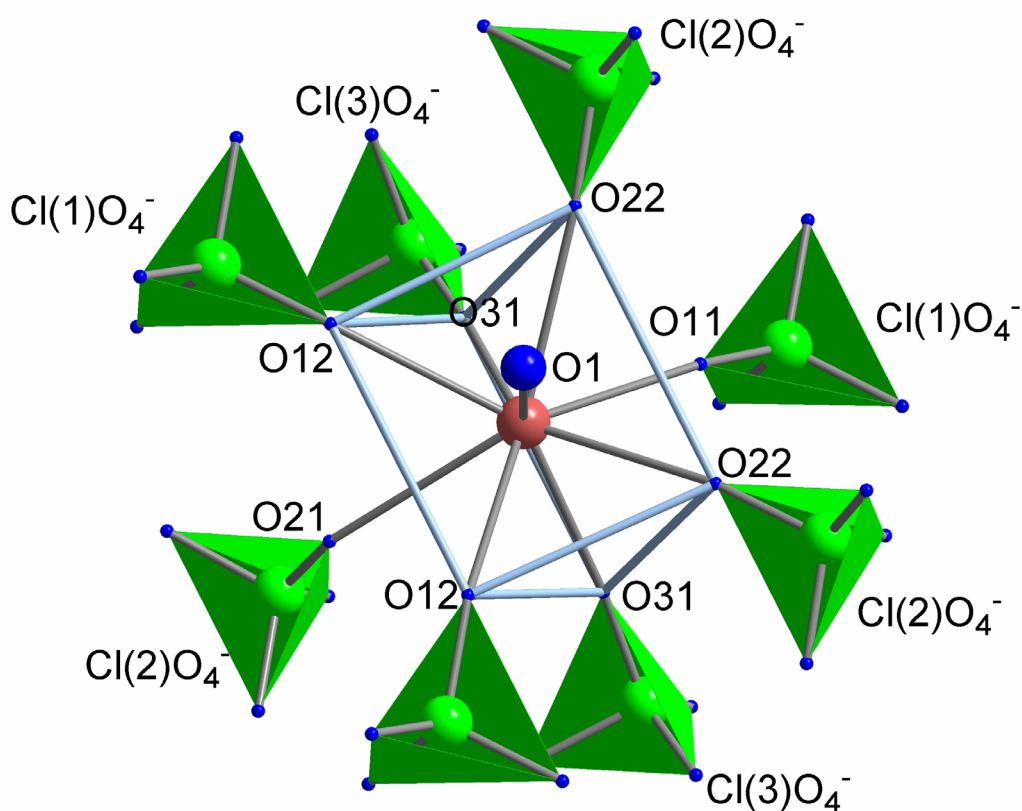
Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die M^{3+} - Ionen werden von neun Sauerstoffatomen in Form eines dreifach-überkappten, trigonalen Prismas koordiniert (Abb. 46). Die Abstände $\text{Pr}^{3+} - \text{O}^{2-}$ bewegen sich zwischen 243 und 267 pm. Die Sauerstoffatome stammen von acht ClO_4^- - Gruppen und einem Wassermolekül. Das Wassermolekül bildet eine der drei Kappen über den Vierecksflächen. Die Prismen verknüpfen über die Dreiecksflächen zu Strängen entlang $[100]$ (Abb. 47). Die zwei überkappenden Perchloratgruppen bilden zwei Ecken der Dreiecksflächen der benachbarten Prismen. Es bilden sich so Schichten parallel zu $[010]$, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit Donor-Akzeptor-Abständen von 276 pm zusammengehalten werden (Abb. 48, 49).

Das Beschreiben der Kristallstruktur in der kleinen orthorhombischen Zelle führte zu keinem befriedigenden Ergebnis für eine der Perrhenatgruppen, die unrealistisch stark verzerrt ist. Bei Inspektion des reziproken Gitters der Verbindung konnten deutlich sichtbare Überstrukturreflexe gefunden werden, die eine Versiebenfachung einer Achse bedingt. Das Problem wurde durch das Vertauschen von a und b und eine Aufweitung der neuen Achse b auf die siebenfache Länge gelöst. Die „neue“ Kristallstruktur konnte nun in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{P}2_212_1$ mit 14 Formeleinheiten in der Elementarzelle gelöst werden. Ein Blick auf die Kristallstruktur zeigt, dass die vormals stark verzerrten ClO_4^- - Tetraeder nun eine regelmäßigere Gestalt angenommen haben.

Ein Vergleich der einfachen Kristallstruktur mit der Überstruktur zeigt, dass die ClO_4^- - Tetraeder entlang der langen b - Achse der Überstruktur leicht gegeneinander verkippt sind und die Verzerrung der ClO_4^- - Tetraeder in der einfachen Kristallstruktur durch die Überlagerung dieser entstanden ist (Abb. 50).

Tabelle 20: Wichtige Abstände $M^{3+} - O^{2-}$ im $[M(ClO_4)_8(H_2O)]$ – Polyeder (kleine Zelle).

La1 -	O1	248,5(9)	Pr1 -	O1	245,7(6)
	O12	252,1(13)		O11	246,1(15)
	O13	257,5(8) (2x)		O12	249,7(11) (2x)
	O21	263,4(10)		O21	267,3(14)
	O23	250,6(10) (2x)		O22	247,3(10) (2x)
	O33	247,3(7) (2x)		O31	242,9(5) (2x)

**Abb. 46:** Darstellung der Koordinationssphäre von Pr^{3+} in $Pr(ClO_4)_3 \cdot H_2O$.

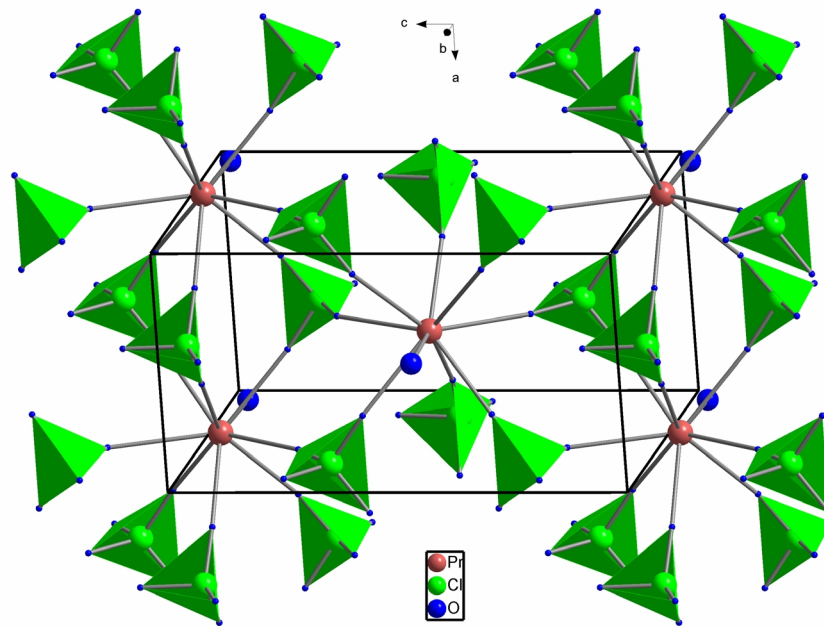


Abb. 47: Darstellung der Verknüpfung der $[\text{Pr}(\text{ClO}_4)_8(\text{H}_2\text{O})]$ - Prismen entlang $[100]$ über die Dreiecksflächen.

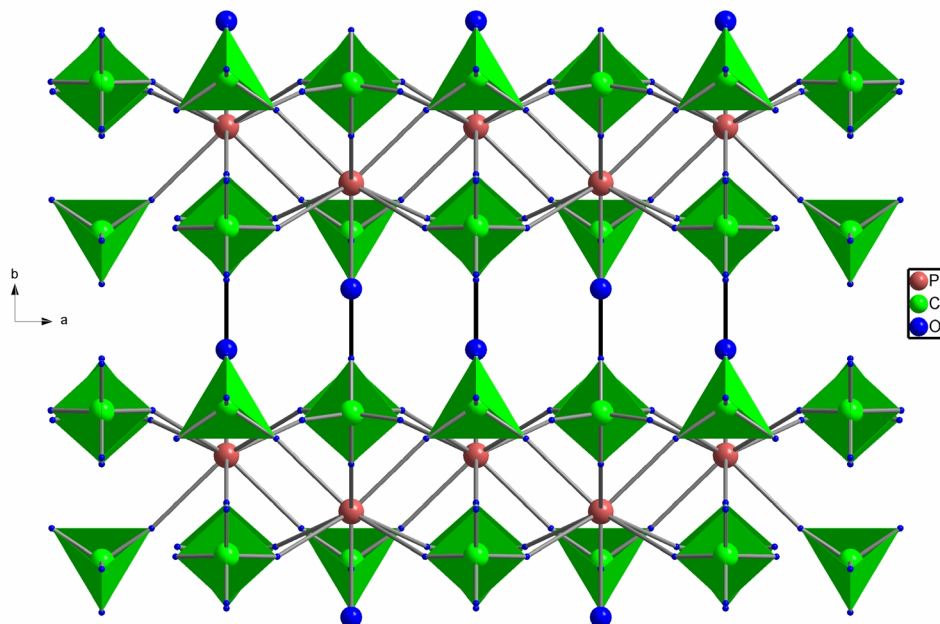


Abb. 48: Projektion der Gesamtstruktur auf (110) . Die Schichten werden nur durch Wasserstoffbrückenbindungen (D-A-Abstände 276 pm) zusammengehalten.

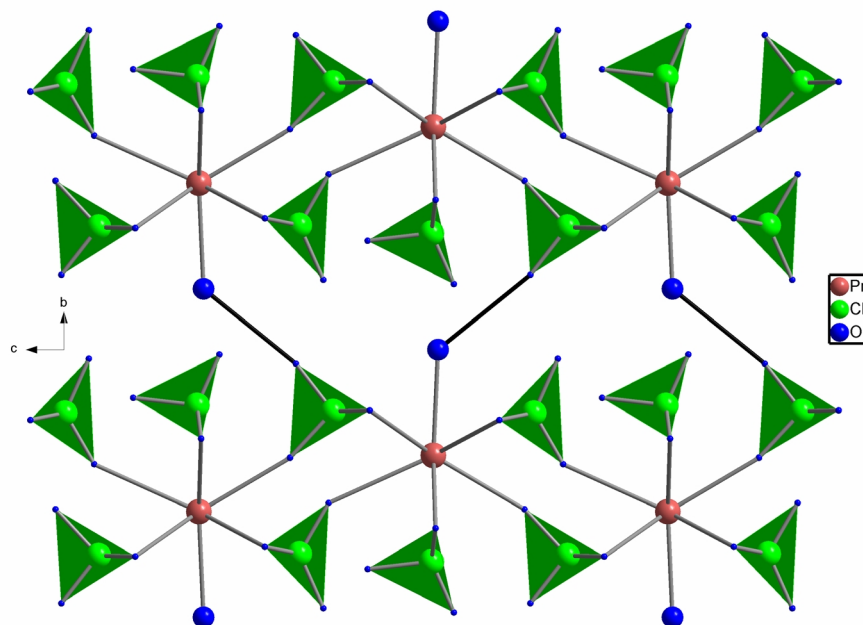


Abb. 49: Projektion der Kristallstruktur auf (011) und Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen.

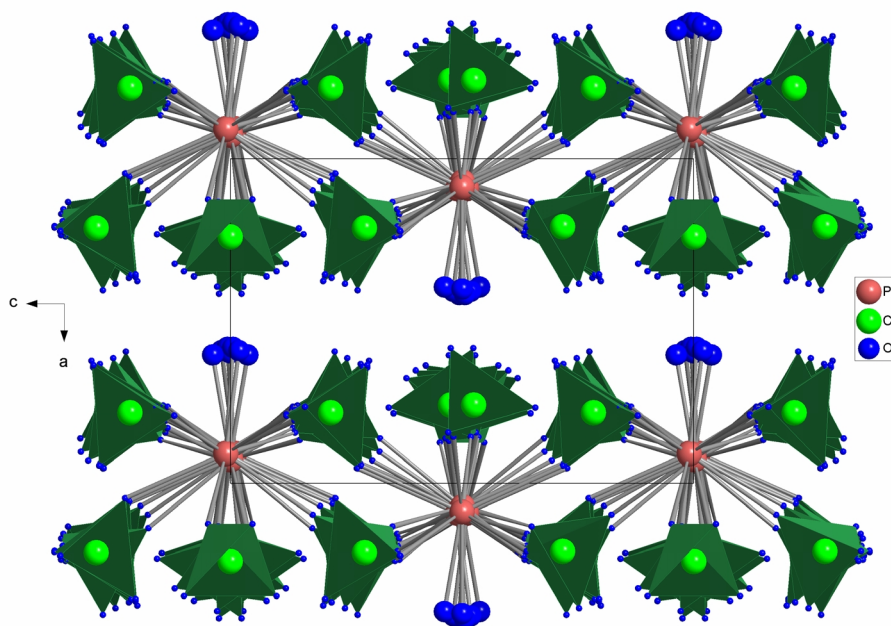


Abb. 50: Projektion der Kristallstruktur auf (010) unter Annahme der größeren Überstrukturzelle. Zu erkennen ist die Verkippung der ClO_4^- - Tetraeder gegenüber der kleinen Zelle.

3.2. Wasserfreie Perchlorate

3.2.1. Synthese und Kristallstruktur von $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$

Tabelle 29: Ausgewählte kristallographische Daten.

	a [pm]	c [pm]	System	Raumgruppe
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$	934,14(19)	583,52(10)	hexagonal	P 6 ₃ /m

Bei der Erhitzung von $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ unter dynamischem Vakuum auf 150°C innerhalb 60 Stunden erhält man ein pulverförmiges Produkt, aus dem Einkristalle mit der Zusammensetzung $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ isoliert werden konnten. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P6₃/m mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur konnte bereits für $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ aufgeklärt werden [25]. Das Nd^{3+} - Ion wird von neun Sauerstoffatomen in Form eines dreifach-überkappten, trigonalen Prismas koordiniert (Abb. 51). Es wurden Nd^{3+} - O^{2-} Abstände von 247 und 252 pm gefunden. Die Struktur lässt sich vom UCl_3 - Typ ableiten, wobei die Cl^- - Lagen von den ClO_4^- - Tetraedern besetzt werden. Die $[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_9]$ - Prismen bilden dreiecksflächenverknüpfte Stränge entlang [001] (Abb.52). In die so resultierenden Kanäle entlang [001] ragen die nicht-koordinierenden Sauerstoffatome der ClO_4^- - Tetraeder (Abb. 53). Es zeigt sich, dass der Abstand vom Cl - Zentralatom zu diesem Sauerstoffatom mit 140 pm deutlich kürzer ist, als zu den anderen Sauerstoffatomen (145 pm).

Tabelle 30: Abstände [pm] in $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3$.

Cl1 -	O1	144,9(6) (2x)	Nd1 -	O1	246,6(5) (6x)
	O2	145,4(7)		O3	251,7(7) (3x)
	O3	139,6(7)			

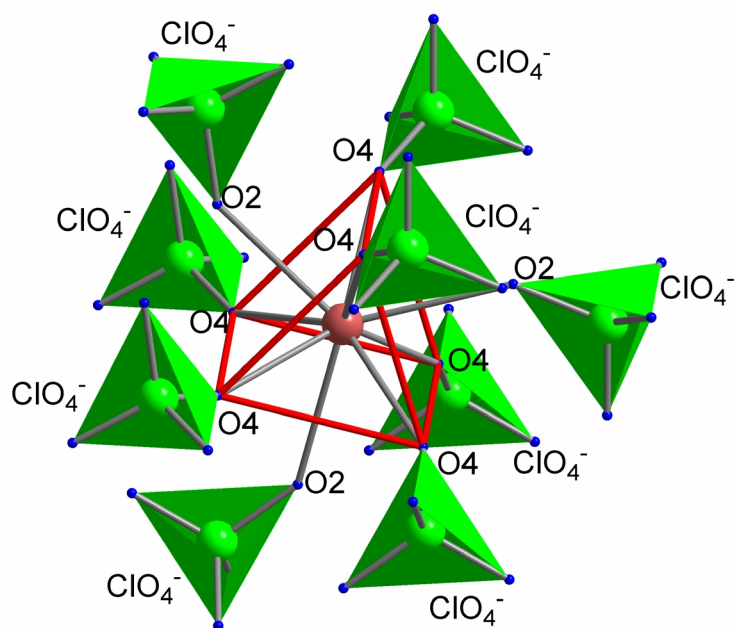


Abb. 51: Darstellung der Koordinationssphäre um Nd^{3+} in der Kristallstruktur von $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$.

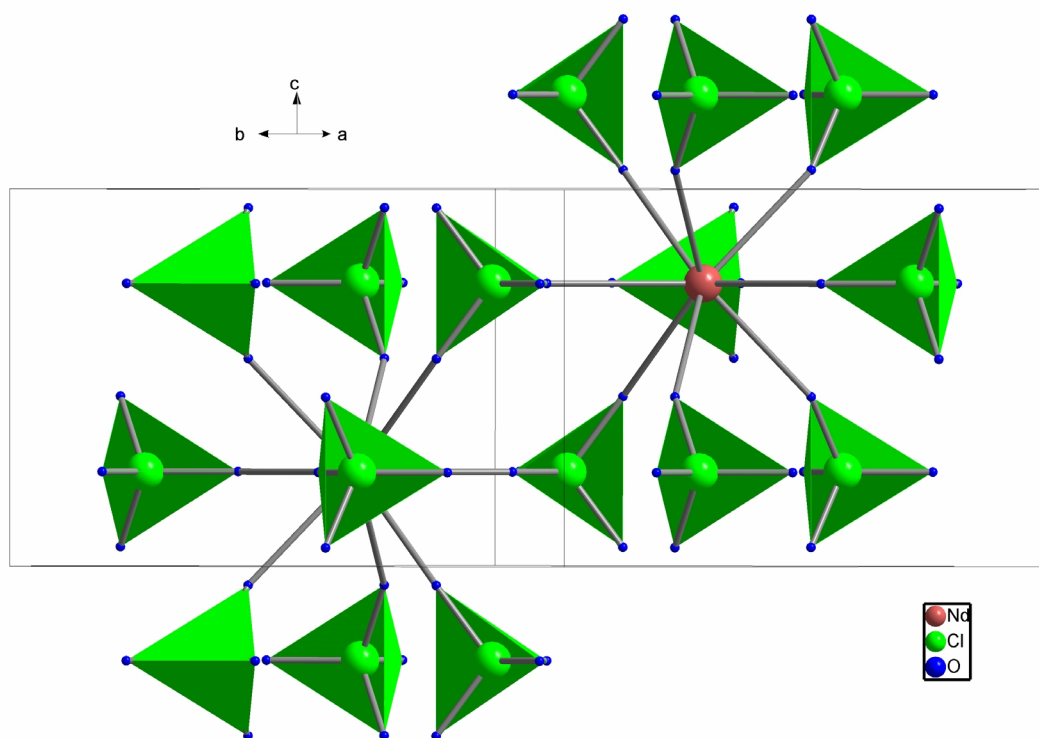


Abb. 52: Darstellung der Verknüpfung zweier benachbarten $[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_9]$ – Prismen in der Kristallstruktur von $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$. Die Ecke der Dreiecksfläche des einen $[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_9]$ – Prismas bildet die Kappe über einer Vierecksfläche im benachbarten $[\text{Nd}(\text{ClO}_4)_9]$ – Prisma.

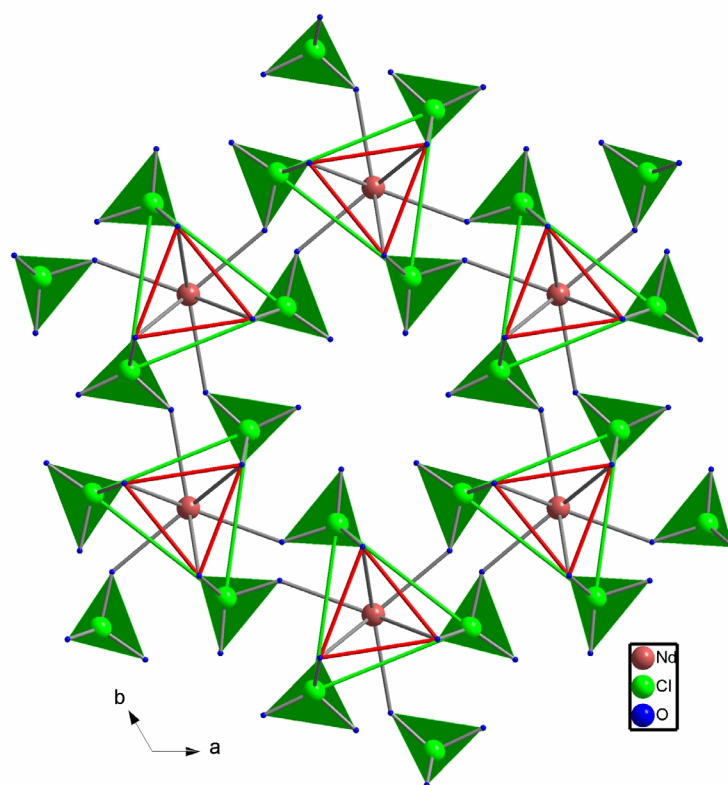


Abb. 53: Projektion der Gesamtstruktur von $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ auf (001); grüne Linien heben die Prismen hervor, die von Nd^{3+} und Tetraederzentren gebildet werden; rote Linien zeigen die $[\text{NdO}_6]$ - Prismen.

4. Perrhenate dreiwertiger Hauptgruppenmetalle

4.1. Perrhenate mit Metallen der Gruppe 13

4.1.1. Synthese und Kristallstruktur von $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 31: Einige kristallographische Daten.

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β [°]	Svstem	Raumgruppe
$\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	2527,9(4)	825,33(10)	1386,4(2)	102,995(19)	monoklin	C2/c

Zur Darstellung von $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ wurde Gallium in konzentrierter Salzsäure gelöst und bis zur Trockne eingedampft. Das erhaltene wasserhaltige GaCl_3 wurde dann in konzentrierter Perrheniumsäure gelöst und bei 150°C unter Volumenerhalt für mehrere Stunden gekocht. Die Reaktionsführung lässt sich wie folgt formulieren:



Die erhaltene klare Lösung wurde anschließend langsam eingeeengt. Aus dem ausgefallenen Niederschlag ließen sich farblose Einkristalle von $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ isolieren. $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ga^{3+} wird von sechs Sauerstoffatomen im Abstand von 193 bis 198 pm koordiniert (Abb. 54). Zwei der vier Sauerstoffatome stammen von zwei Perrhenatgruppen. Der mittlere Abstand $\text{Ga}^{3+} - \text{O}^{2-\text{H}_2\text{O}}$ ist mit 197 pm deutlich länger als der mittlere Abstand $\text{Ga}^{3+} - \text{O}^{2-\text{ReO}_4^-}$ mit 193 pm. In der Struktur liegen komplexe $[\text{Ga}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Ionen und isolierte ReO_4^- -Tetraeder vor. Ein weiteres H_2O -Molekül befindet sich unkoordiniert auf einer speziellen Lage (4e) in der Elementarzelle, so dass sich die Formel $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ergibt (Abb. 55). Die Ga^{3+} -Ionen sind oktaedrisch von zwei einzähnig angreifenden ReO_4^- -Tetraedern und vier Wassermolekülen umgeben, wobei die

III. Spezieller Teil

ReO_4^- -Tetraeder überraschenderweise eine cis – Anordnung einnehmen (Abb. 56). Die vier Wassermoleküle besetzen die restlichen Positionen innerhalb des Oktaeders. Sowohl die H_2O – Moleküle des Kations, als auch das Kristallwassermolekül sind in ein komplexes H-Brücken-System eingebunden, wobei Donor-Akzeptor-Abstände zwischen 263 und 288 beobachtet werden.

Tabelle 32: Wichtige Abstände $\text{Ga}^{3+} - \text{O}^{2-}$ [pm] in $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

Ga1 -	O1	197,0(7)
	O2	196,4(7)
	O3	197,7(8)
	O5	198,0(8)
	O12	193,4(7)
	O24	193,5(7)

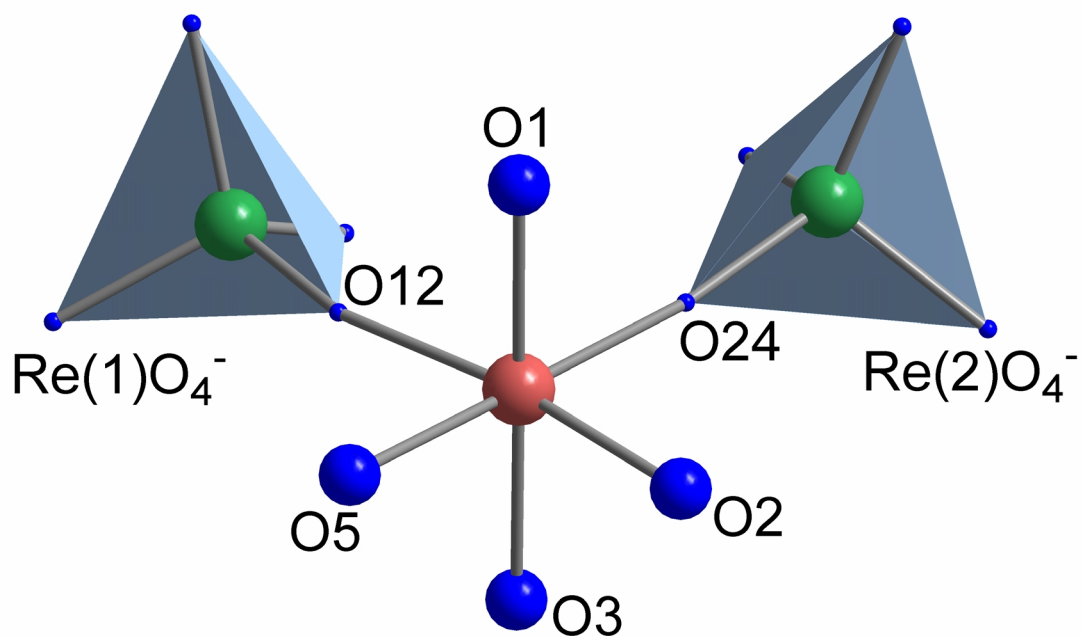


Abb. 54: Das $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ReO}_4)_2]^+$ - Ion in der Kristallstruktur von $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

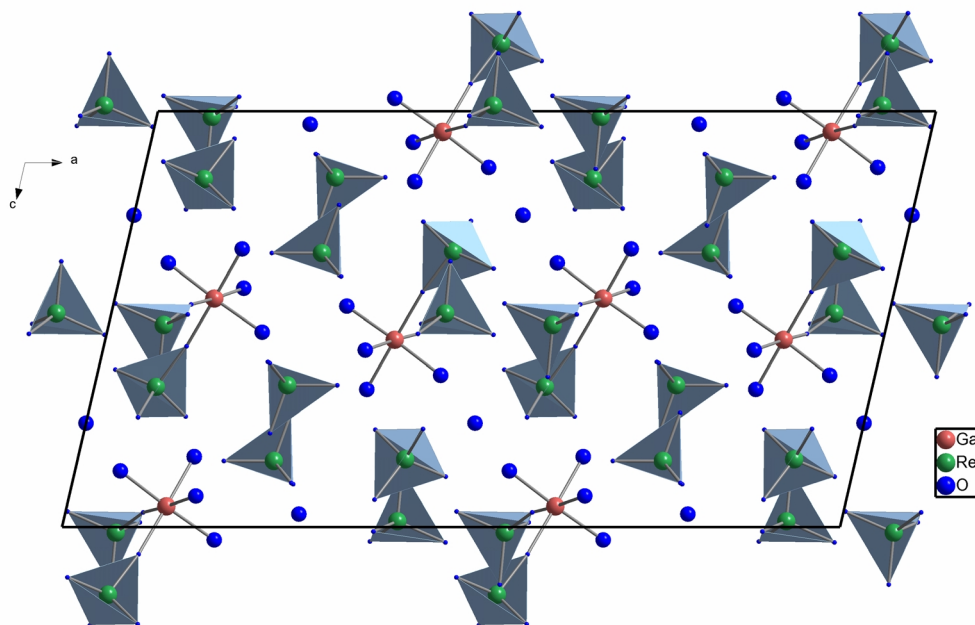


Abb. 55: Projektion der Elementarzelle von $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ auf (010).

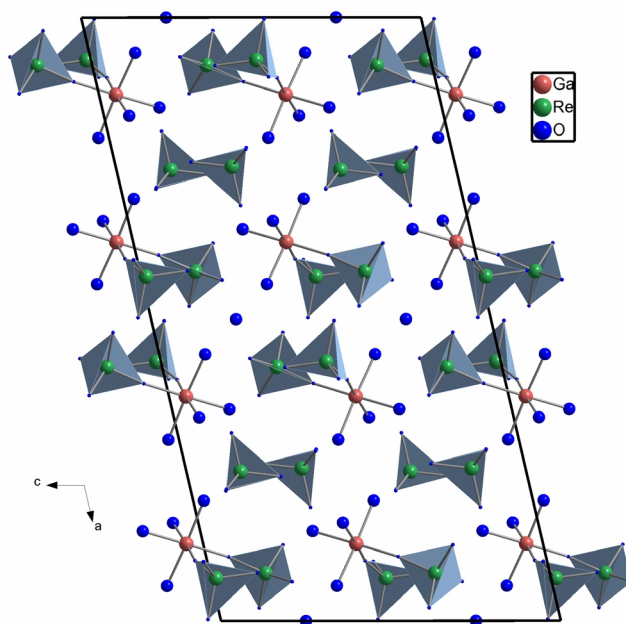


Abb. 56: Zwischen Schichten von $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ReO}_4)_2]^+$ - Ionen liegen abwechselnd Schichten von ReO_4^- -Tetraedern und Wasser - Molekülen.

4.1.2. Synthese und Kristallstruktur von $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **Tabelle 33:** Ausgewählte kristallographische Daten.

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	α [°]	β [°]	γ [°]	Svstem	Raumgruppe
$\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	831,33(17)	838,25(17)	1190,6(3)	97,901(17)	108,583(16)	114,700(15)	triklin	$P\bar{1}$

Zur Darstellung von $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde das Oxid In_2O_3 in Perrheniumsäure gelöst. Auf Grund der sehr schlechten Löslichkeit des Oxids in der Säure wurde die Reaktion in einem kleinen Teflon-Autoklaven bei 180°C durchgeführt. Nach langsamem Abkühlen konnten farblose Einkristalle isoliert werden. $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert triklin mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Kristallstruktur findet man zwei kristallographisch unterschiedliche In^{3+} - Ionen. Beide werden oktaedrisch koordiniert. $\text{In}(1)^{3+}$ wird von zwei Perrhenatgruppen und vier Wassermolekülen koordiniert, $\text{In}(2)^{3+}$ ist wiederum von vier Perrhenatgruppen und zwei Wassermolekülen umgeben (Abb. 57). Demnach bilden sich komplexe $[\text{In}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ - Kationen und komplexe $[\text{In}(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ - Anionen. Die anionischen Komplexe liegen auf allen Ecken, die kationischen auf der von a und c aufgespannten Fläche der Elementarzelle (Abb. 58). Zwischen den Komplexen treten Wasserstoffbrücken mit den Abständen D-H-A von 296 pm und 299 pm auf. Im Gegensatz zu $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, welches ebenfalls ein komplexes Kation gemäß $[\text{Ga}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ enthält, sind die beiden Perrhenatgruppen in $[\text{In}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ in trans-Stellung zueinander angeordnet (Abb. 57). Die trans-Anordnung wird auch für die beiden H_2O -Moleküle im anionischen Komplex $[\text{In}(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ gefunden. Die In – O – Abstände innerhalb der komplexen Anionen unterscheiden sich nur geringfügig (Tab. 34) und liegen zwischen 209 und 214 pm.

Tabelle 34: In – O – Abstände in pm in $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

In1 - O2	214,4(7) (2x)	In2 - O1	214,4(9) (2x)
O22	213,9(11) (2x)	O3	213,7(10) (2x)
O31	212,1(10) (2x)	O11	209,3(11) (2x)

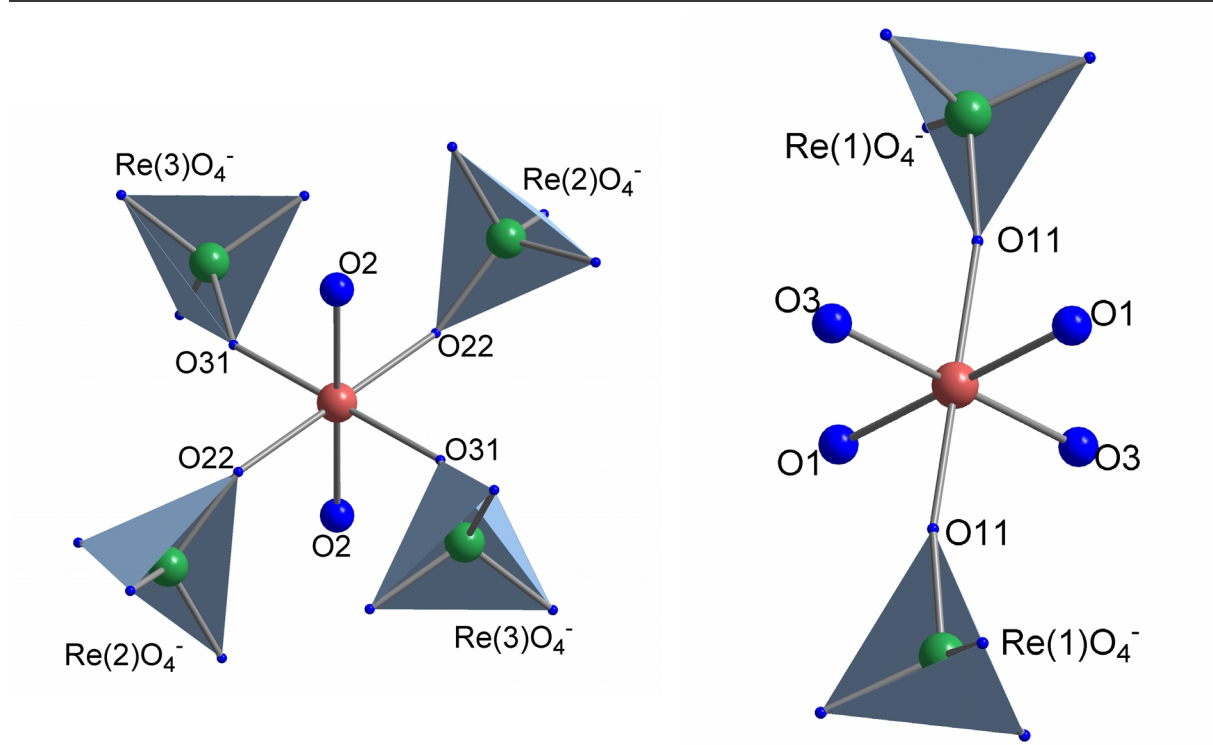


Abb. 57: Darstellung des anionischen Komplexes $[\text{In}(\text{ReO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ und des kationischen Komplexes $[\text{In}(\text{ReO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ in der Kristallstruktur von $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

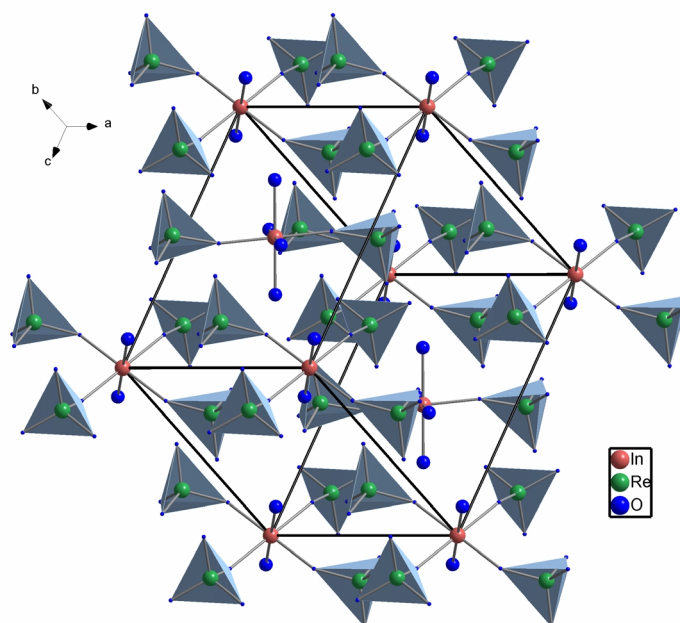


Abb. 58: Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur von $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

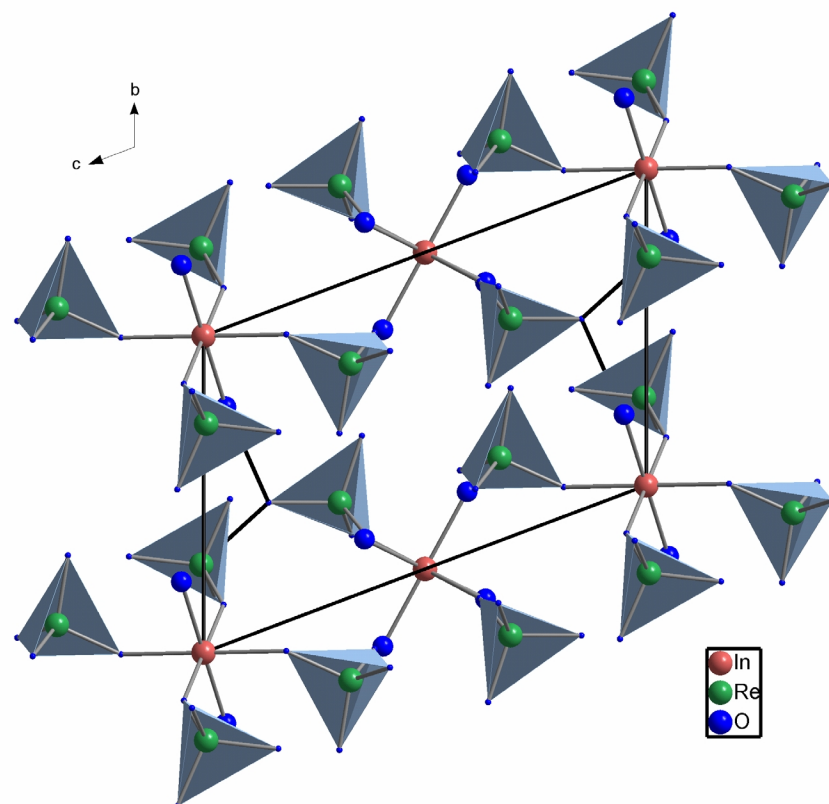


Abb. 59: Darstellung der Wasserstoffbrücken zwischen den kationischen und anionischen Komplexen in der Kristallstruktur von $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

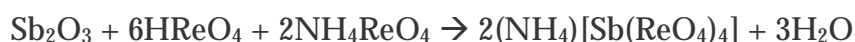
4.2. Perrhenate mit Metallen der Gruppe 15

4.2.1. Synthese und Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)[\text{Sb}(\text{ReO}_4)_4]$

Tabelle 35: Einige kristallographischen Daten.

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β [°]	Svstem	Raumgruppe
$(\text{NH}_4)[\text{Sb}(\text{ReO}_4)_3]$	1127,50(17)	470,94(4)	1340,4(2)	90,582(12)	monoklin	$P2_1$

Die Umsetzung von Sb_2O_3 , HReO_4 und NH_4ReO_4 im Teflon-Autoklaven bei 180°C über mehrere Tage liefert $(\text{NH}_4)[\text{Sb}(\text{ReO}_4)_4]$ gemäß:



Es konnten farblose Einkristalle von $2 \times 1 \times 1$ mm Größe isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Sb^{3+} - Ionen werden von fünf Sauerstoffatomen aus ebenso vielen ReO_4^- - Ionen koordiniert, die „sechste“ Koordinationsstelle wird von dem freien Elektronenpaar des Antimons eingenommen. Somit ergibt sich als Koordinationspolyeder um Sb^{3+} ein Ψ^1 - Oktaeder (Abb. 60). Die Abstände Sb^{3+} - O^{2-} überstreichen einen Bereich von 201 bis 223 pm. Die Verknüpfung der $[\text{Sb}(\text{ReO}_4)_5]$ - Polyeder erfolgt ausschließlich über die „äquatorialen“ Perrhenatgruppen in der Art, dass die benachbarten Ψ^1 - Oktaeder um 90° zueinander verkippt stehen und sich so schraubeförmige Ketten entlang $[010]$ ergeben (Abb. 61). Die Ketten sind im Sinne einer dichtesten Stabpackung angeordnet und in den resultierenden Kanälen liegen die NH_4^+ - Ionen (Abb. 62). Ihnen kommt dabei eine sechsfache Koordination von Sauerstoff zu, wobei die Abstände NH_4^+ - O^{2-} zwischen 269 und 297 pm liegen. Die Verknüpfung der Stränge untereinander erfolgt ausschließlich über Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 36: Ausgewählte Abstände in pm in $(\text{NH}_4)[\text{Sb}(\text{ReO}_4)_4]$.

Sb1 - O13	201,5(15)	N1 - O21	286,3(3)
O22	223,4(18)	O21	297,4(3)
O32	218,2(17)	O23	268,9(3)
O44	201,1(17)	O31	272,1(4)
		O41	292,4(16)
		O43	289,1(7)

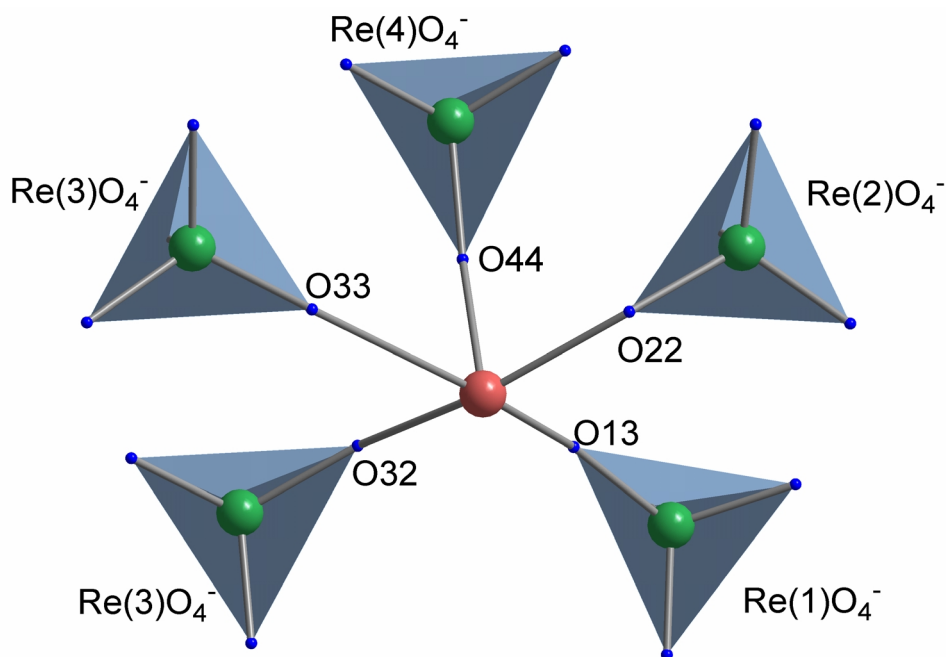


Abb. 60: Darstellung der Koordinationssphäre um Sb^{3+} in $(\text{NH}_4)[\text{Sb}(\text{ReO}_4)_4]$.

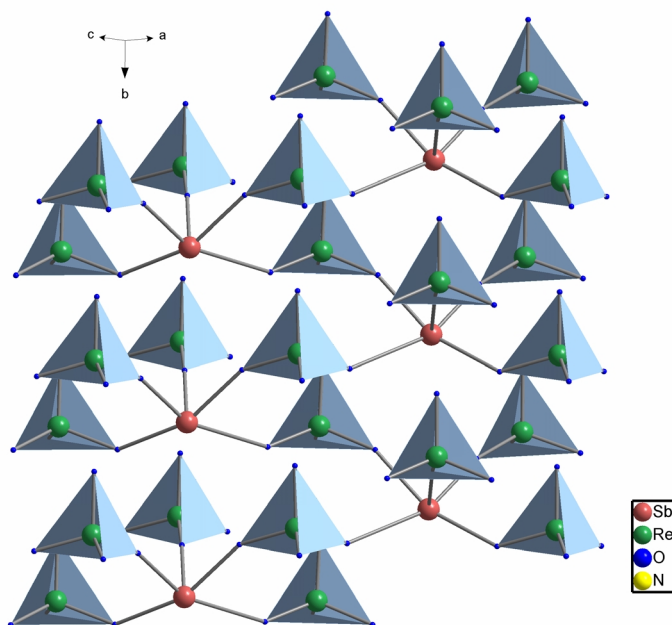


Abb. 61: Darstellung der schraubenförmigen Ketten ${}^1_{\infty}[\text{Sb}(\text{ReO}_4)_{2/2}(\text{ReO}_4)_{3/1}]$ in der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)[\text{Sb}(\text{ReO}_4)_4]$ entlang $[010]$.

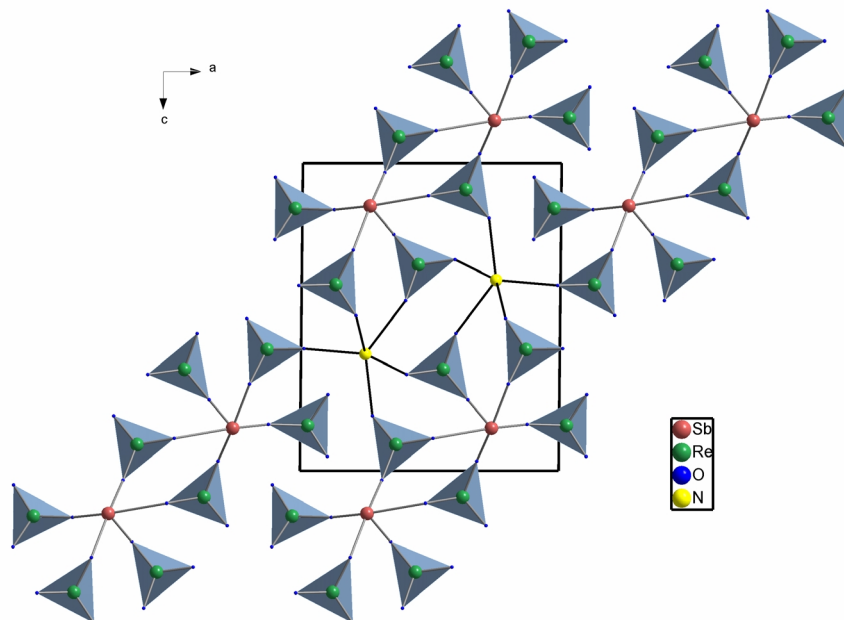


Abb. 62: Projektion der Gesamtstruktur von $(\text{NH}_4)[\text{Sb}(\text{ReO}_4)_4]$ auf (010) . Der Zusammenhalt der ${}^1_{\infty}[\text{Sb}(\text{ReO}_4)_{2/2}(\text{ReO}_4)_{3/1}]$ - Ketten erfolgt über die NH_4^+ - Ionen (schwarz hervorgehoben).

4.2.2.1. Synthese und Kristallstruktur von $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 37: Gitterkonstanten von $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$)

	a [pm]	b [pm]	c [pm]	α [°]	β [°]	γ [°]
$\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	748,85(19)	777,52(19)	993,6(2)	101,04(3)	99,78(3)	101,04(3)

Bei der Reaktion von Bi_2O_3 mit HReO_4 in einem Teflon-Autoklaven bei 180°C für mehrere Stunden entstanden farblose Kristalle der Zusammensetzung $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Größe der Kristalle und die dadurch bedingten vielen kleinen dunklen Einschlüsse ist ein Grund für die schlechte Güte der Strukturlösung und –verfeinerung. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Bi^{3+} -Ionen werden achtfach in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas von Sauerstoffatomen koordiniert, wobei die Kappen über zwei Rechteckflächen angeordnet sind. Die acht Sauerstoffatome stammen von sieben ReO_4^- -Tetraedern und dem einen Wassermolekül. Die Abstände $\text{Bi}^{3+} - \text{O}^{2-}$ liegen im Bereich von 228 bis 265 pm. In Richtung der dritten Rechtecksfläche befindet sich offensichtlich das freie Elektronenpaar am Bismutatome (Abb. 63). Dies kann daraus geschlossen werden, dass sich das Sauerstoffatom über dieser Rechtecksfläche, gewissermaßen der neunte Ligand, mit 299 pm bereits deutlich weiter vom Zentralteilchen entfernt befindet. Es liegen drei kristallographisch unterschiedliche Perrhenatgruppen in der Kristallstruktur vor. Von Gruppen $\text{Re}(1)\text{O}_4^-$ und $\text{Re}(2)\text{O}_4^-$ koordinieren je zwei an zwei Bi^{3+} -Ionen und drei $\text{Re}(3)\text{O}_4^-$ -Tetraeder koordinieren an insgesamt drei Bi^{3+} -Ionen (Abb. 64), so dass man die Verknüpfung nach Niggli gemäß $\frac{3}{\infty} [\text{Bi}(\text{Re}(1)\text{O}_4)_{2/2}(\text{Re}(2)\text{O}_4)_{2/2}(\text{Re}(3)\text{O}_4)_{3/3}(\text{H}_2\text{O})]$ formulieren kann. Es ergibt sich ein dreidimensionales Netzwerk mit Kanälen in der Struktur entlang $[100]$. In diese Kanäle ragen die freien Elektronenpaare der Bismutkationen (Abb. 65).

Tabelle 38: wichtige Abstände in $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bi1 -	O1	232,9(22)
	O11	228,1(25)
	O12	234,7(29)
	O22	245,3(28)
	O24	261,8(31)
	O31	244,2(26)
	O32	242,5(29)
	O33	264,5(27)

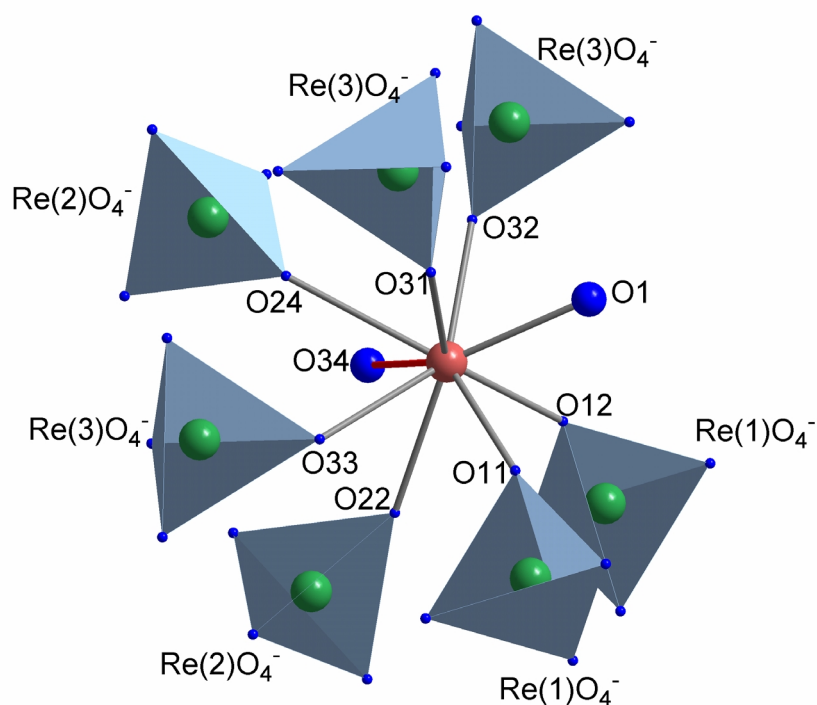


Abb. 63: Darstellung der Koodination um Bi^{3+} . Ein $\text{Bi}^{3+} - \text{O}^{2-}$ Abstand (rote Bindung) ist mit 299 pm im Gegensatz zu den anderen (233 pm – 245 pm) deutlich länger, was auf die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares hinweist.

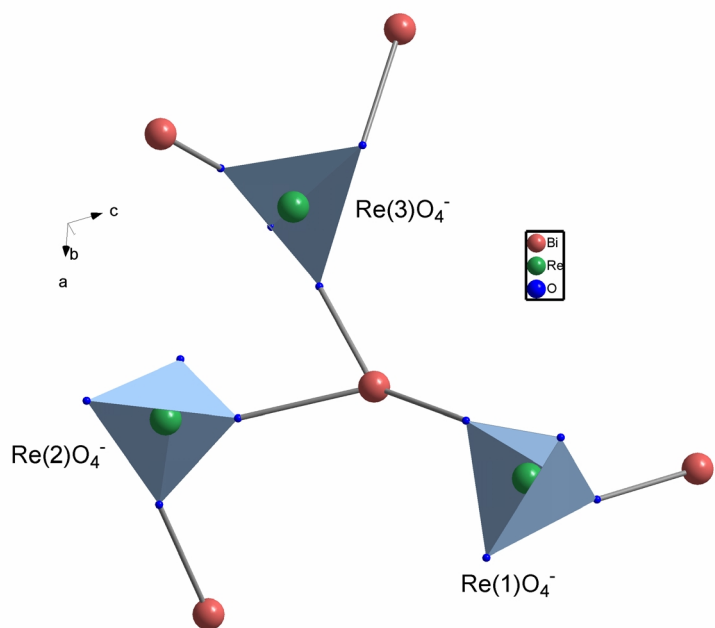


Abb. 64: Darstellung der Verknüpfung der drei verschiedenen ReO_4^- -Tetraeder in der Kristallstruktur von $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

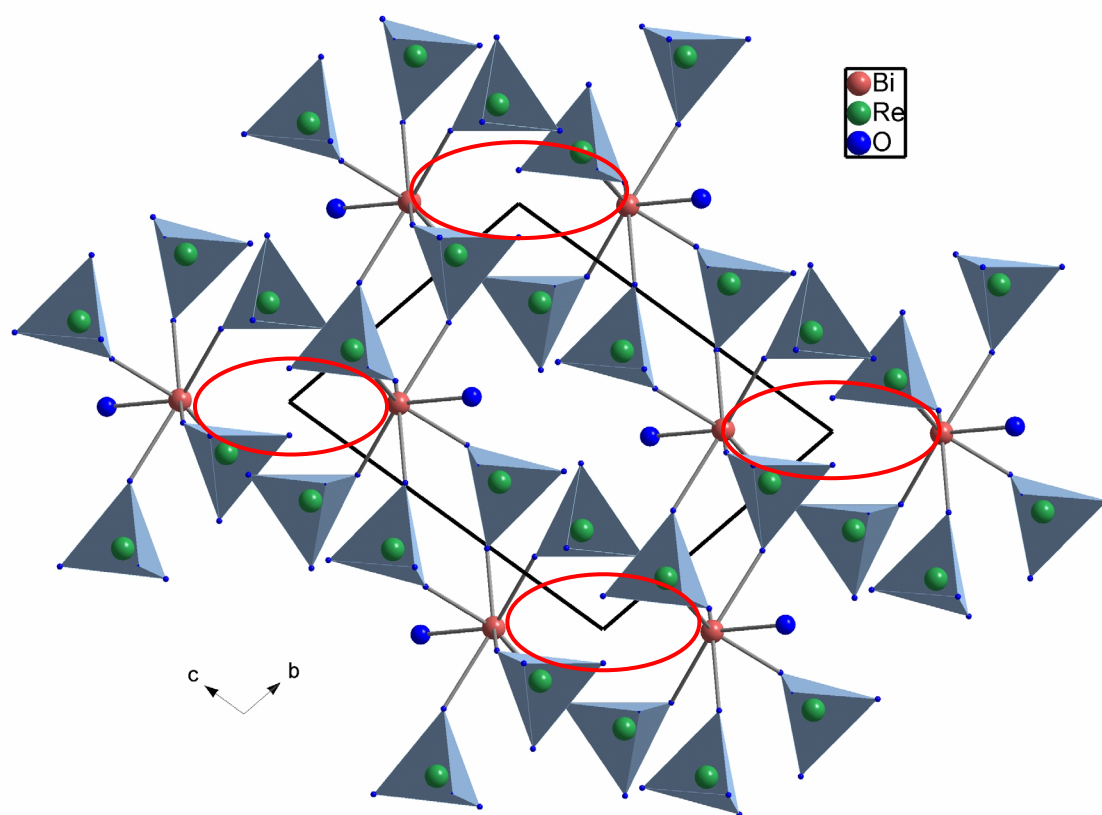


Abb. 65: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf (100). Zu Erkennen sind die Kanäle, in die die freien Elektronenpaare hineinragen (rot eingekreist).

4.2.2.2. Thermisches Verhalten von $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden ca. 17 mg der Substanz in einem Korundtiegel eingewogen. Bei strömendem Argon wurde der Tiegel mit 10K/min bis auf 800°C aufgeheizt.

Die DTA – Kurve zeigt zwischen 138°C und 182°C einen endothermen Peak. In der TG – Kurve kann man in diesem Bereich einen Massenverlust beobachten, der auf eine Abgabe des einen Wassermoleküls deutet. Die Stufe in der TG – Kurve bei ca. 350°C ist auf eine Störung von außerhalb zurückzuführen. Ab etwa 500°C tritt die Zersetzung der wasserfreien Verbindung ein, die bis zum Ende der Messung noch nicht abgeschlossen ist. Tabelle 39 fasst die bei der thermischen Analyse ermittelten Daten zusammen.

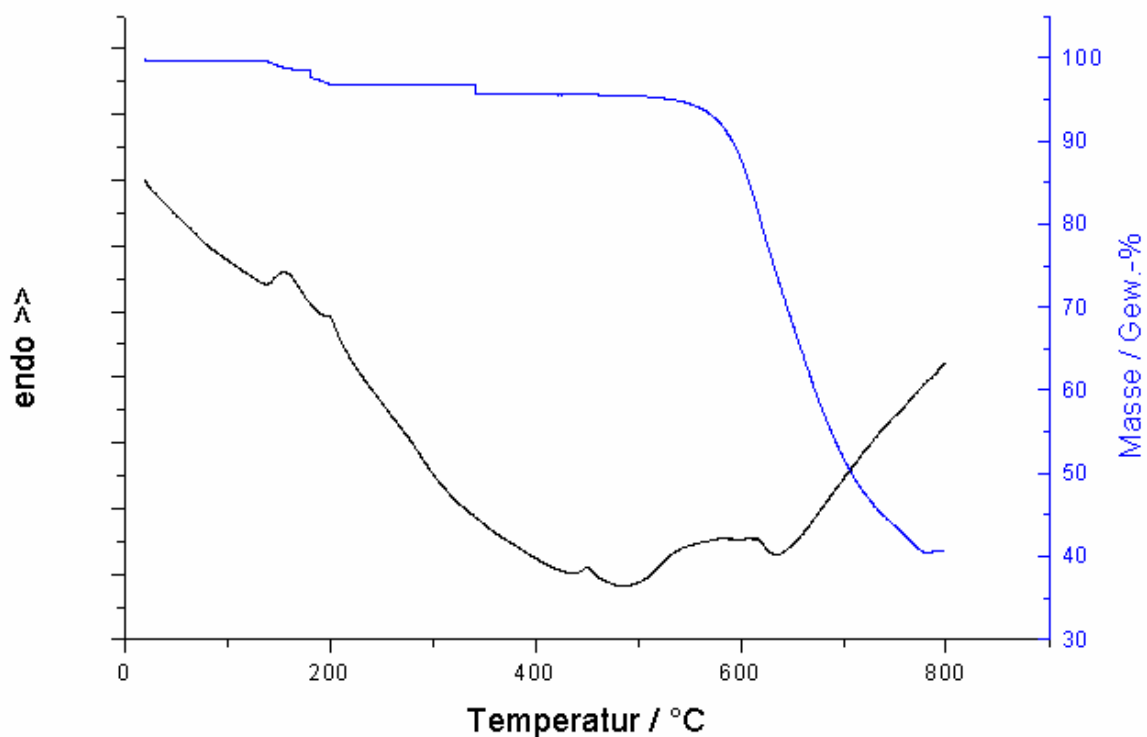


Abb. 66: DTA/TG – Untersuchung von $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

III. Spezieller Teil

Tabelle 39: Thermischer Abbau von $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (DTA/TG – Daten)

Reaktion	T_{onset}	T_{max}	T_{end}	Massenverlust	
				beobachtet	berechnet
Entwässerung	138°C	156°C	182°C	3,1 %	1,9 %
Zersetzung	> 500°C				
				Σ 3,1%	1,9 %

5. Vergleich und Ausblick

Ein Vergleich aller beschriebenen Selten-Erd-Perrhenate zeigt, dass die Koordinationszahl um das M^{3+} - Ion unabhängig vom Kristallsystem und Raumgruppe ist und mit abnehmender Größe des Zentralatoms erwartungsgemäß sinkt. In Tabelle 40 sind die Perrhenate noch einmal nach den Koordinationszahlen der M^{3+} - Ionen gruppiert.

Tabelle 40: Koordinationszahlen um die Zentralatome der gefundenen Verbindungen.

Koordinationszahl	Verbindung
9	$\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
8	$\text{Y}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Die Verknüpfung der M^{3+} - Ionen erfolgt über die ReO_4^- - Tetraeder, unterschiedlichste Verknüpfungen zeigen. So treten in $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ReO_4^- - Tetraeder auf, die ausschließlich nur an ein Zentralatom koordinieren, aber auch solche, die zwei Zentralatome verbrücken. In $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lassen sich dagegen zudem ReO_4^- - Tetraeder finden, die drei Zentralatome miteinander verbinden. Ein Modus, bei dem vier M^{3+} - Ionen miteinander verbunden werden, lässt sich jedoch nicht finden.

Die Art der Verknüpfung führt zu unterschiedlichsten Strukturmotiven. So lassen sich häufig kettenartige Verknüpfungen finden, z.B. für die Selten-Erd-Perrhenate $\text{M}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - III ($M = \text{Y, Er, Tm}$), in denen die M^{3+} -Kationen über eine Perrhenatgruppe zu unendlichen Ketten entlang [100] verknüpft werden. In $\text{M}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - IV ($M = \text{Nd, Ho, Er, Yb, Lu}$) findet man zwei solcher Ketten, die an

III. Spezieller Teil

zwei ReO_4^- - Tetraeder weiter miteinander unter Ausbildung von Doppelketten verbunden sind. Auch bei den Trihydraten $\text{M}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}$) treten Doppelketten entlang [100] auf. Hier werden die Ketten aber über weitere ReO_4^- - Tetraeder untereinander verknüpft. Bei kleinerem Ionenradius und damit kleinerer Koordinationszahl wird aus der Doppelkette eine Zick-Zack-Kette wie die Kristallstruktur von $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ illustriert.

Für die Perrhenate der Hauptgruppenmetalle muss man zwischen jenen der Gruppe 13 und 15 unterscheiden. Die M^{3+} - Ionen der Gruppe 13 sind kleiner als die entsprechenden Selten-Erd-Ionen. Die Koordinationszahl um das Zentralatom sinkt hier auf sechs. Sowohl für $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, als auch für $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ findet man isolierte ionische Komplexe die untereinander nicht über ReO_4^- - Tetraeder verknüpft sind. Die Perrhenate mit Metallen der 15. Gruppe ähneln dagegen den Selten-Erd-Verbindungen. Eine Ausnahme bildet allerdings die Fünfer-Koordination der Verbindung $(\text{NH}_4)[\text{Sb}(\text{ReO}_4)_4]$, hervorgerufen durch das freie Elektronenpaar am Sb^{3+} . Die ausgebildeten Ketten in der Verbindung ähneln jedoch den Zick-Zack-Ketten in $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Bei $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ findet man eine achtfache Koordination um Bi^{3+} . Berücksichtigt man das freie Elektronenpaar, so erhöht sich die Koordinationszahl um eins auf neun.

Bei den wasserfreien Verbindungen $\text{Na}_{0,75}\text{M}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{La-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu}$) findet man wieder eine neunfache Koordination um das M^{3+} . Die Struktur lässt sich vom UCl_3 - Typ mit komplexen Anionen ableiten. Auch das wasserfreie Perchlorat $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ kristallisiert im UCl_3 - Typ mit komplexen Anionen.

Bisher konnten keine Einkristalle der binären, wasserfreien Selten-Erd-Perrhenate, $\text{M}(\text{ReO}_4)_3$, dargestellt werden. Alle Versuche endeten bei einem sehr feinen, pulverförmigen Produkt. Aus pulverdiffraktometrischen Untersuchungen konnten auch keine verwertbaren Ergebnisse erzielt werden. Bei der Untersuchung von pulverförmigen $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3$ konnte lediglich festgestellt werden, dass keine Isotypie zu $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ besteht.

IV. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neue Perrhenate der Selten-Erd-Elemente und verwandter Metalle darzustellen, ihre Kristallchemie systematisch zu untersuchen und ihr thermisches Verhalten zu charakterisieren. Des Weiteren wurden zum Vergleich Verbindungen dreiwertiger Hauptgruppenmetalle synthetisiert und charakterisiert.

Für die Perrhenat-Tetrahydrate der Selten-Erd-Elemente konnten vier Formen gefunden werden: **Typ I** ($M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{La, Pr}$) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Es liegt ein dreidimensionales Netzwerk von über Perrhenat-Gruppen verknüpfte M^{3+} - Kationen vor. Die ReO_4^- - Tetraeder verknüpfen sowohl zwei als auch drei M^{3+} - Ionen miteinander.

Tetrahydrate vom **Typ II** ($M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$) kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Pna2_1$. Bei Es wird eine Schichtstruktur gebildet, die Doppelschichten aus Perrhenat-Tetraedern enthält. Zwischen den Schichten befinden sich alternierend die M^{3+} - Ionen.

Tetrahydrate vom **Typ III** ($M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Y, Er, Tm}$) kristallisieren monoklin mit der Raumgruppe $P2_1/n$. Es bilden sich unendliche Ketten gemäß $\frac{1}{\infty}[\text{M}(\text{ReO}_4)_2(\text{ReO}_4)_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_4]$ entlang $[100]$, die nur über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden.

Die Tetrahydrate vom **Typ IV** ($M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Nd, Ho, Er, Yb, Lu}$) kristallisieren schließlich im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. Es bilden sich isolierte Doppelketten entlang $[100]$, die über Wasserstoffbrücken miteinander wechselwirken.

Die thermische Analyse der Tetrahydrate zeigt, dass der Abbaumechanismus offenbar unabhängig von der Kristallstruktur ist und eher von der Größe des Kations abhängt. Bei den großen Seltenen-Erden (La, Nd) erfolgt der Abbau zur wasserfreien Verbindung „asymmetrisch“ in zwei Stufen: Zunächst werden drei Wassermoleküle, dann ein Wassermolekül abgegeben. Bei den „kleinen“ Seltenen-Erden (Tm, Lu) erfolgt der Abbau dagegen „symmetrisch“ in zwei Stufen. Pro Stufe werden je zwei Wassermoleküle abgegeben.

IV. Zusammenfassung

Die **Trihydrate** $M(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{La, Ce}$) kristallisieren monoklin mit der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Verbindung treten Doppelketten entlang $[100]$ mit zweifach- und dreifach-verknüpfenden Perrhenat-Tetraedern auf.

$\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Koordinationszahl von Sc^{3+} ist sieben und damit sehr ungewöhnlich für dieses Element. Hier bilden sich Zick-Zack-Ketten entlang $[100]$, welche wiederum nur über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind.

Die wasserfreien Perrhenate $\text{Na}_{0,75}\text{M}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ ($M = \text{Y, La-Nd, Sm, Gd, Tb, Lu}$) kristallisieren im hexagonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P6_3/m$. Die Kristallstruktur kann als eine Additions-Substitutionsvariante des UCl_3 – Typs mit komplexen Anionen aufgefasst werden.

Nd_3ReO_8 bildet sich beim thermischen Abbau von $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3$ und kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Nd^{3+} - Ionen bilden hier O^{2-} - zentrierte, kantenverknüpfte Tetraederdoppel, welche über vier andere Kanten zu unendlichen Strängen entlang $[010]$ angeordnet sind. Die $[\text{ReO}_6]$ –Oktaeder liegen zwischen diesen Strängen und weisen keine gemeinsamen Ecken oder Kanten mit den Tetraeder-Strängen auf.

Neben den aufgeführten Perrhenaten wurden einige Selten-Erd-Perchlorate dargestellt. Die Monohydrate $M(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{La, Pr}$) kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die dreifach-überkappten, trigonalen Prismen $\frac{2}{\infty} [\text{M}(\text{ClO}_4)_8(\text{H}_2\text{O})]$ verknüpfen über die Dreiecksflächen zu Strängen entlang $[100]$. Es bilden sich Schichten in der Ebene (101) die mit Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden.

Das wasserfreie Perchlorat **$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$** kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur lässt sich vom UCl_3 – Typ ableiten, wobei die Cl^- – Lagen von den ClO_4^- - Ionen besetzt werden.

IV. Zusammenfassung

Zum Vergleich der synthetisierten Verbindungen mit dreiwertigen Seltenen-Erden wurden Verbindungen mit dreiwertigen Metallionen der Gruppe 13 und 15 dargestellt. **Ga(ReO₄)₃ · 4,5H₂O** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Struktur liegen isolierte Komplexe [Ga(ReO₄)₂(H₂O)₄]⁺ - Ionen und ReO₄⁻ -Tetraeder vor, sowie vier Moleküle Kristallwasser pro Elementarzelle, so dass sich die Zusammensetzung Ga(ReO₄)₃ · 4,5H₂O ergibt.

In(ReO₄)₃ · 3H₂O kristallisiert triklin mit der Raumgruppe P $\bar{1}$. In der Kristallstruktur findet man isolierte kationische und anionische Komplexe gemäß [In(ReO₄)₂(H₂O)₄]⁺ und [In(ReO₄)₄(H₂O)₂]⁻.

Das „ternäre“ Perrhenat **(NH₄)[Sb(ReO₄)₄]** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P2₁ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Man findet helikal gewundene Stränge entlang [010] die von NH₄⁺ - Ionen zusammengehalten werden. Die Stränge sind gemäß einer dichtesten Stabpackung angeordnet.

Bi(ReO₄)₃ · H₂O kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$ und zeigt einen dreidimensionalen Aufbau mit Kanälen in der Struktur entlang [100]. In diese Kanäle ragen die freien Elektronenpaare der Bi³⁺ - Ionen.

V. Literatur

- [1] M. S. Wickleder, Inorganic Lanthanide Compounds with Complex Anions, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 2011-2087.
- [2] W. Massa, „Kristallstrukturbestimmung“, 2. Auflage, Teubner, **1996**, Stuttgart.
- [3] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, „Röntgenstrukturanalyse und Rietveld-Methode“, 5. neubearbeitete Auflage, Vieweg, **1994** Braunschweig.
- [4] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, „Methoden der thermischen Analyse“, 1. Auflage, Springer, **1989**, Berlin.
- [5] NETZSCH GmbH: thermal analysis for the analyser STA 409, version 3.1, Selb Germany, **1996**.
- [6] Fa. Stoe & Cie, VISUAL X-POW 1.03, 1996, Darmstadt.
- [7] Fa. Stoe & Cie, X-RED 1.07, Data Reduction for STAD4 and IPDS, Darmstadt 1996; Fa. Stoe & Cie, X-SHAPE 1.01, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Darmstadt 1996.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Röntgenstrukturanalyse, Göttingen 1986; G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen 1993.
- [9] V. P. Mashonkin, M. B. Varfolomeev, V. V. Ilyukhin, *Koord. Khimiya*, **1977**, *3*, 1248-1253.
- [10] G. Baud, M. Capestan, *Bull. Soc. Chim. France*, **1967**, *N12*, 4685.
- [11] J. P. Besse, M. Bolte, G. Baud, R. Chevalier, *Acta Crystallogr.*, **1976**, *32*, 3045-3048.
- [12] G. Baud, J. Besse, R. Chevalier, M. Gasperin, *J. Solid State Chem.*, **1979**, *29*, 267-272.
- [13] H. Siebert, „Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie“, Springer Verlag, **1966**, Berlin.
- [14] V. P. Mashonkin, M. B. Varfolomeev, V. V. Ilyukhin, *Koord. Khimiya*, **1977**, *3*, 1248-1253.
- [15] C. Mujica, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Kristallographie*, **1997**, *212*, 297-298.

- [16] C. Mujica, J. Llanos, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2034-2036.
- [17] E. D. Bakhareva, M. B. Varfolomeev, V. V. Ilyukhin, *Koord. Khimiya*, **1976**, 2, 1135-1141.
- [18] W. G. R. de Camargo, C. R. Leite, *Acta Crystallogr.*, **1969**, B25, 695.
- [19] G.J. Reiss, *Acta Crystallogr.*, **2001**, 57, 35-37.
- [20] A. R. Rae-Smith, A. K. Cheetham, H. Fuess, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 510, 46-50.
- [21] Th. Schleid, *Mat. Science Forum*, **1999**, Vols. 315-317, 163-168.
- [22] Sven Grupe, *Diplomarbeit*, Köln, **2000**.
- [23] Y.I. Smolin, Y. F. Shepelev, A. I. Domanskii, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1982**, 27, (2), 146.
- [24] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1556.
- [25] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 11.
- [26] J. Glaser, G. Johansson, *Acta Chem. Scand.* **1981**, A35, 639.
- [27] C. Belin, F. Favier, J. L. Pascal, M. Thillard-Charbonnel, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 1872.
- [28] F. Favier, J. L. Pascal, F. Cunin, A. N. Fitch, G. Vaughan, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1776; M. S. Wickleder, W. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 309.
- [29] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **1983**, A39, 158.
- [30] R. X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Crystallogr.* **1988**, C44, 775.
- [31] M. M. Bel'kova, L. A. Alekseenko, *C.A.*, **1967**, 34343.
- [32] M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1583.
- [33] V. N. Khrustalev, M. B. Varfolomeev, N. B. Shamrai, Y. T. Struchkov, A. P. Pisarevskii, *Koord. Khimiya*, **1993**, 19, 871-872.
- [34] V. P. Mashonkin, V. V. Ilyukhin, M. B. Varfolomeev, *Koord. Khimiya*, **1977**, 3, 1014-1019.
- [35] C. Mujica, J. Llanos, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Boletin de la Sociedad Chilena de Quimica*, **2000**, 45, 329-332.
- [36] G.J. Reiss, *Acta Crystallogr.*, **2001**, 57, 35-37.
- [37] G. Baud, J. Besse, R. Chevalier, M. Gasperin, *J. Solid State Chem.*, **1981**, 38, 186-191.

- [38] T. Betz, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1983**, 500, 23-30.
- [39] A. Atzesdorfer, K.-J. Range, *Z. Naturforschung*, **1995**, 50, 1417-1418.
- [40] H. J. Bertold, H. G. Baethge, B. G. Hoelscher, H. J. Kienert, W. Ludwig, J. M. Molepo, R. Wartchow, *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chem.*, **1983**, 87, 245-248.
- [41] W. Jeitschko, D. H. Heumannskämper, M. S. Schriewer-Pöttgen, U. C. Rodewald, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 147, 218-228.
- [42] D. V. Drobot, M. B. Varfolomeev, *The Minerals, Metals and Materials Society*, **1997**, 199-208.
- [43] G. Meyer, M. S. Wickleder, Simple and Complex Rare Earth Halides, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (ed. L. Eyring, H. Gschneider), Vol. 28, Elsevier Science New York, **2000**, p. 66, and references cited therein.
- [44] G. Baud, M. Capestan, *Bull. Soc. Chim. France*, **1967**, N12, 4685.
- [45] R. P. Scholer, A. E. Merbach, *Inorg. Chimica Acta*, **1975**, 15, 15-20.
- [46] J.-C. G. Bümzli, C. Mabillard, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2750-2754.
- [47] F. A. Miller, C. H. Wilkins, *Analytical Chem.*, **1952**, 24, 1253-1294.
- [48] N. P. Crawford, G. A. Nelson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 141.
- [49] G. Vicentini, L. B. Zinner, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1974**, 10, 629.
- [50] V. N. Krishnamurty, S. Soundararajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 517.
- [51] D. M. Mehs, S. K. Madan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, 30, 3017.
- [52] R. C. Grandey, Th. Moeller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 333.
- [53] N. M. Karayannis, E. E. Bradshaw, L. L. Pytlewski, M. M. Labes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 1079.
- [54] N. M. Karayannis, C. M. Mikulski, L. L. Pytlewski, M. M. Labes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 9, 582.
- [55] N. M. Karayannis, C. Owens, L. L. Pytlewski, M. M. Labes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, 31, 2767.
- [56] B. J. Hathaway, D. G. Holah, M. Hudson, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4586.
- [57] S. F. Pavkovic, D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 1091.
- [58] U. Müller, „*Anorganische Strukturchemie*“, 3. Auflage, Teubner, **1996**, Stuttgart.
- [59] Roempp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme, **1995**.

VI. Anhang

Tabelle 6.1: Lage der IR – Banden des freien ReO_4^- - Tetraeders (T_d – Symmetrie) [13].

Wellenzahl [cm^{-1}]	Mode
972	$\nu_1(A_1)$
916	$\nu_3(F_2)$
332	$\nu_2(E)$
332	$\nu_4(F_2)$

Tabelle 6.2: Kristallographische Daten von $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1186,53(9) pm b=755,53(6) pm c=1614,86(11) pm $\beta=93,952(6)^\circ$
Molvolumen	217,68 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,81^\circ < 2\theta < 70,56^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-9 \leq k \leq 9$ $-19 \leq l \leq 19$
Anzahl der Bilder	360
Belichtungszeit	2 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	7,009 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	33443
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2844
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2432
R_{int}	0,0759
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,957
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0201; 0,0360
R1; wR2 (alle Daten)	0,0292; 0,0374

Tabelle 6.3: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Re1	4e	0,05626(2)	0,12579(3)	0,167396(14)	17,35(7)
Re2	4e	0,13466(2)	0,36460(4)	-0,073674(14)	21,46(7)
Re3	4e	-0,43122(2)	-0,29042(3)	-0,064509(15)	21,65(7)
La1	4e	-0,20492(3)	0,11614(4)	0,343252(19)	13,28(8)
O11	4e	0,1277(5)	-0,0720(6)	0,1681(4)	39,1(13)
O12	4e	-0,0031(5)	0,1645(7)	0,0711(3)	44,7(15)
O13	4e	0,1494(4)	0,2972(6)	0,1937(3)	26,2(10)
O14	4e	-0,0477(5)	0,1194(7)	0,2359(3)	37,2(12)
O21	4e	-0,0105(4)	0,3865(7)	-0,0862(3)	35,0(12)
O22	4e	0,1854(4)	0,4235(6)	0,0257(3)	25,9(10)
O23	4e	0,1700(5)	0,1484(8)	-0,0917(4)	46,5(15)
O24	4e	0,1931(6)	0,4946(10)	-0,1444(3)	58,6(18)
O31	4e	-0,3842(4)	-0,4520(6)	-0,1309(3)	25,5(10)
O32	4e	-0,3505(6)	-0,1056(7)	-0,0721(4)	53,5(17)
O33	4e	-0,5693(5)	-0,2395(8)	-0,0934(3)	44,1(14)
O34	4e	-0,4213(5)	-0,3599(7)	0,0366(3)	38,5(12)
O1	4e	-0,2489(6)	0,2872(8)	0,4712(3)	50,0(16)
O2	4e	-0,3680(5)	0,3150(6)	0,2961(3)	37,1(13)
O3	4e	0,2905(4)	-0,0321(7)	-0,1998(3)	33,0(12)
O4	4e	-0,4133(5)	-0,3311(8)	0,2209(3)	44,4(14)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{33} + 1/\sin^2\gamma(U_{11} + U_{22} + 2U_{12}\cos\gamma)]$

Tabelle 6.4: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Re1	0,02079(13)	0,01201(11)	0,01988(11)	-0,00110(9)	0,00587(9)	-0,00173(10)
Re2	0,01570(13)	0,03100(14)	0,01750(11)	-0,00660(10)	-0,00008(9)	0,00210(11)
Re3	0,02260(14)	0,02147(13)	0,02087(12)	-0,00016(10)	0,00149(9)	0,00460(11)
La1	0,01178(16)	0,01228(16)	0,01577(15)	0,00012(12)	0,00094(12)	0,00033(13)
O11	0,041(3)	0,019(2)	0,059(3)	-0,005(2)	0,008(3)	-0,001(2)
O12	0,055(4)	0,044(3)	0,034(3)	0,011(2)	-0,005(3)	-0,018(3)
O13	0,032(3)	0,019(2)	0,027(2)	0,0055(19)	-0,001(2)	-0,003(2)
O14	0,031(3)	0,040(3)	0,043(3)	-0,006(2)	0,018(2)	-0,006(2)
O21	0,023(3)	0,049(3)	0,032(2)	-0,005(2)	-0,003(2)	0,002(2)
O22	0,018(2)	0,033(3)	0,027(2)	-0,0084(19)	0,0000(19)	0,002(2)
O23	0,040(3)	0,051(3)	0,047(3)	-0,026(3)	0,000(3)	0,016(3)
O24	0,048(4)	0,092(5)	0,036(3)	0,021(3)	0,007(3)	-0,011(4)
O31	0,015(2)	0,031(2)	0,031(2)	-0,003(2)	0,0000(19)	0,0013(19)
O32	0,079(5)	0,025(3)	0,056(4)	0,002(3)	-0,003(3)	-0,008(3)
O33	0,030(3)	0,063(4)	0,039(3)	0,006(3)	0,004(2)	0,024(3)
O34	0,036(3)	0,057(3)	0,023(2)	0,001(2)	0,005(2)	0,003(3)
O1	0,081(5)	0,041(3)	0,029(3)	0,000(2)	0,015(3)	0,026(3)
O2	0,031(3)	0,028(3)	0,051(3)	-0,005(2)	-0,011(2)	0,012(2)

VI. Anhang

Tabelle 6.4: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2] (Fortsetzung)

O3	0,032(3)	0,046(3)	0,020(2)	-0,006(2)	-0,003(2)	0,013(2)
O4	0,040(3)	0,052(4)	0,041(3)	-0,004(3)	0,002(3)	-0,014(3)

Tabelle 6.5: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	171,7(5)	La1 -	O1	252,2(5)
	O12	168,8(5)		O2	252,5(5)
	O13	173,6(5)		O3	254,4(4)
	O14	171,3(5)			
				O11	253,9(5)
Re2 -	O21	172,8(5)		O13	257,8(4)
	O22	173,2(4)		O14	263,3(5)
	O23	171,6(5)		O21	250,1(5)
	O24	169,1(6)		O22	256,6(4)
				O31	252,2(4)
Re3 -	O31	174,1(5)			
	O32	170,2(6)			
	O33	171,6(5)			
	O34	171,2(5)			
O11-Re1-O12		109,3(3)	O21-Re2-O22		111,3(2)
O11-Re1-O13		109,9(2)	O21-Re2-O23		108,9(3)
O11-Re1-O14		110,3(3)	O21-Re2-O24		108,4(3)
O12-Re1-O13		108,3(2)	O22-Re2-O23		109,1(3)
O12-Re1-O14		109,0(3)	O22-Re2-O24		110,1(3)
O13-Re1-O14		109,7(2)	O23-Re2-O24		108,7(3)
O31-Re3-O32		108,9(3)			
O31-Re3-O33		109,2(2)			
O31-Re3-O34		111,6(2)			
O32-Re3-O33		109,1(3)			
O32-Re3-O34		108,5(3)			
O33-Re3-O34		109,2(3)			

Tabelle 6.6: Kristallographische Daten von $\text{Pr}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1178,6(2) pm b=750,34(8) pm c=1611,6(2) pm $\beta=93,92(2)^\circ$
Molvolumen	214,12 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,3^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-9 \leq k \leq 9$ $-21 \leq l \leq 21$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	6,925 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	8701
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2171
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1740
R_{int}	0,0587
Strukturbestimmung	SHELXS86 und SHELXL93
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,907
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0297; 0,0664
R1; wR2 (alle Daten)	0,0401; 0,0687

Tabelle 6.7: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Pr}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Pr1	4e	0,79519(5)	0,61470(10)	0,34370(4)	16,5(2)
Re1	4e	0,43110(4)	0,70905(8)	0,56495(3)	23,3(2)
Re2	4e	0,13379(4)	0,63642(8)	0,42707(3)	23,7(2)
Re3	4e	0,94277(4)	0,12430(7)	0,33145(3)	20,2(2)
O1	4e	0,6334(8)	0,8119(15)	0,2968(6)	38(2)
O2	4e	0,7109(8)	0,5338(16)	0,2025(5)	37(3)
O3	4e	0,7537(11)	0,7842(17)	0,4707(6)	52(3)
O4	4e	0,4139(10)	0,6723(17)	0,2776(7)	48(3)
O11	4e	0,3818(7)	0,5470(15)	0,6309(5)	32(2)
O12	4e	0,3492(12)	0,8953(18)	0,5729(7)	57(3)
O13	4e	0,5706(9)	0,7590(16)	0,5931(6)	45(3)
O14	4e	0,4204(8)	0,6450(15)	0,4646(6)	36(2)
O21	4e	0,1916(10)	0,5023(21)	0,3575(7)	64(4)
O22	4e	0,1823(8)	0,5775(14)	0,5261(5)	30(2)
O23	4e	0,9866(7)	0,6176(15)	0,4162(6)	33(2)
O24	4e	0,1691(10)	0,8505(18)	0,4083(7)	54(3)
O31	4e	0,8497(8)	0,2986(13)	0,3063(5)	29(2)
O32	4e	0,0447(8)	0,1168(15)	0,2609(6)	40(3)
O33	4e	0,8714(9)	0,9269(15)	0,3300(7)	42(3)
O34	4e	0,0012(11)	0,1609(17)	0,4273(6)	52(3)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{22} + 1/\sin^2\gamma(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$

Tabelle 6.8: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0,0162(3)	0,0140(4)	0,0190(3)	0,0002(3)	-0,0002(2)	0,0009(3)
Re1	0,0262(3)	0,0206(3)	0,0229(3)	0,0000(2)	0,0002(2)	-0,0038(2)
Re2	0,0199(3)	0,0303(4)	0,0204(3)	0,0056(2)	-0,0016(2)	-0,0015(2)
Re3	0,0247(3)	0,0134(3)	0,0228(3)	0,0013(2)	0,0039(2)	0,0018(2)
O1	0,029(5)	0,026(7)	0,057(6)	-0,003(5)	-0,013(4)	0,016(4)
O2	0,032(5)	0,058(8)	0,020(4)	-0,005(4)	0,001(4)	0,013(5)
O3	0,080(8)	0,045(8)	0,032(5)	0,002(5)	0,009(5)	0,027(7)
O4	0,045(6)	0,053(9)	0,045(6)	0,005(5)	0,004(5)	0,016(5)
O11	0,020(5)	0,038(7)	0,036(5)	0,003(4)	0,000(4)	-0,001(4)
O12	0,081(9)	0,046(9)	0,045(6)	-0,009(5)	0,007(6)	0,004(7)
O13	0,037(6)	0,056(9)	0,041(6)	0,008(5)	-0,007(4)	-0,018(5)
O14	0,026(5)	0,040(7)	0,041(5)	0,015(5)	0,001(4)	0,002(4)
O21	0,051(7)	0,096(12)	0,045(6)	-0,021(7)	0,000(5)	0,021(7)
O22	0,037(5)	0,031(7)	0,022(4)	0,006(4)	0,008(4)	-0,007(4)
O23	0,019(4)	0,047(7)	0,030(5)	0,006(4)	-0,016(4)	-0,003(4)
O24	0,055(7)	0,051(9)	0,058(7)	0,023(6)	0,012(6)	-0,014(6)
O31	0,043(5)	0,012(5)	0,032(5)	0,003(4)	0,003(4)	0,010(4)
O32	0,027(5)	0,047(8)	0,048(6)	0,004(5)	0,008(4)	0,000(5)

VI. Anhang

Tabelle 6.8: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]
(Fortsetzung)

O33	0,040(6)	0,028(7)	0,059(6)	0,008(5)	0,014(5)	0,000(5)
O34	0,087(9)	0,047(8)	0,023(5)	-0,003(5)	0,013(5)	0,029(7)

Tabelle 6.9: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Pr}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	174,1(10)	Pr1 -	O1	248,9(9)
	O12	170,8(13)		O2	249,5(9)
	O13	171,7(10)		O3	248,6(11)
	O14	168,3(10)		O11	247,2(9)
Re2 -	O21	168,5(12)		O22	254,5(9)
	O22	171,6(8)		O23	246,9(8)
	O23	173,7(9)		O31	254,1(9)
	O24	169,2(12)		O32	260,8(8)
				O33	252,4(11)
Re3 -	O31	173,7(9)			
	O32	171,1(10)			
	O33	170,3(11)			
	O34	167,0(11)			
O11-Re1-O12	108,2(5)		O21-Re2-O22	109,9(5)	
O11-Re1-O13	110,2(4)		O21-Re2-O23	109,3(6)	
O11-Re1-O14	112,4(5)		O21-Re2-O24	109,4(7)	
O12-Re1-O13	109,7(6)		O22-Re2-O23	109,9(4)	
O12-Re1-O14	107,4(5)		O22-Re2-O24	109,9(5)	
O13-Re1-O14	108,9(5)		O23-Re2-O24	108,4(6)	
O31-Re3-O32	109,3(5)				
O31-Re3-O33	110,4(5)				
O31-Re3-O34	107,8(5)				
O32-Re3-O33	109,3(5)				
O32-Re3-O34	110,8(6)				
O33-Re3-O34	109,2(6)				

Tabelle 6.10: Kristallographische Daten von $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1487,77(17) pm b=850,76(10) pm c=1161,0(2) pm 221,27 cm ³ /mol
Molvolumen	4
Zahl der Formeleinheiten	orthorhombisch
Kristallsystem	P n a 2 ₁
Raumgruppe	Stoe IPDS
Diffraktometer	Mo-K α
Strahlung	(Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	3,8° < 2 θ < 56,3°
Rotationsbereich, φ - Inkrement	0° < φ < 200°, 2°
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19 -11 ≤ k ≤ 11 -15 ≤ l ≤ 15
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	13,498 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	16814
Symmetrieunabhängige Reflexe,	3556
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	3049
R_{int}	0,0761
Strukturbestimmung	SHELXS86 und SHELXL93
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,920
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0344; 0,0795
R1; wR2 (alle Daten)	0,0446; 0,0848

Tabelle 6.11: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Nd1	4a	0,66597(5)	0,26903(8)	0,81494(6)	13,18(15)
Re1	4a	0,67843(4)	0,10300(7)	0,48063(5)	22,95(15)
Re2	4a	0,67256(4)	0,60367(7)	0,57158(5)	24,44(15)
Re3	4a	0,91480(3)	0,30496(8)	0,66969(5)	22,09(14)
O1	4a	0,5772(8)	0,5179(14)	0,8421(10)	31(3)
O2	4a	0,5682(9)	0,2434(16)	0,9863(13)	46(3)
O3	4a	0,6172(11)	0,9858(15)	0,8245(13)	51(4)
O4	4a	0,4161(12)	0,5876(21)	0,7291(16)	72(4)
O11	4a	0,7544(9)	0,9629(15)	0,4365(10)	35(3)
O12	4a	0,6984(11)	0,2744(19)	0,4088(15)	55(4)
O13	4a	0,6883(8)	0,1358(15)	0,6260(12)	38(3)
O14	4a	0,5721(10)	0,0448(24)	0,4490(15)	63(5)
O21	4a	0,7063(8)	0,4626(15)	0,6673(12)	36(3)
O22	4a	0,7543(9)	0,6261(14)	0,4669(10)	36(3)
O23	4a	0,5740(11)	0,5483(26)	0,5094(17)	72(5)
O24	4a	0,6536(17)	0,7757(18)	0,6391(16)	83(7)
O31	4a	0,8313(8)	0,2538(15)	0,7683(9)	32(3)
O32	4a	0,9174(9)	0,5041(17)	0,6551(13)	45(3)
O33	4a	0,0194(9)	0,2421(16)	0,7173(13)	44(3)
O34	4a	0,8913(9)	0,2240(20)	0,5386(13)	52(4)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{11} + U_{22} + U_{33}]$ **Tabelle 6.12:** Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd1	0,0129(3)	0,0152(3)	0,0112(3)	0,0004(3)	-0,0002(3)	-0,0010(3)
Re1	0,0214(3)	0,0238(3)	0,0233(3)	-0,0072(2)	0,0013(2)	0,0019(2)
Re2	0,0286(3)	0,0200(3)	0,0245(3)	0,0078(2)	0,0081(2)	0,0055(3)
Re3	0,0125(2)	0,0344(3)	0,0192(2)	0,0039(2)	-0,0020(2)	0,0011(2)
O1	0,026(6)	0,026(6)	0,042(7)	-0,001(5)	-0,004(5)	0,002(5)
O2	0,045(7)	0,038(7)	0,055(8)	0,024(6)	0,027(6)	0,015(6)
O3	0,078(11)	0,037(8)	0,040(7)	0,003(6)	-0,005(7)	-0,018(7)
O4	0,074(12)	0,109(15)	0,048(9)	0,026(9)	0,012(8)	0,028(11)
O11	0,043(7)	0,030(7)	0,031(6)	-0,001(5)	0,005(5)	-0,004(6)
O12	0,068(10)	0,039(8)	0,057(9)	0,005(7)	-0,004(8)	0,008(7)
O13	0,023(5)	0,034(7)	0,056(8)	-0,008(6)	0,000(5)	-0,004(5)
O14	0,046(9)	0,090(13)	0,054(9)	-0,016(8)	-0,011(7)	-0,001(8)
O21	0,033(6)	0,044(7)	0,031(6)	0,020(6)	0,010(5)	0,008(5)
O22	0,045(7)	0,023(6)	0,039(7)	0,007(5)	0,001(6)	-0,001(5)
O23	0,045(9)	0,090(14)	0,078(12)	0,021(10)	-0,013(8)	0,029(9)
O24	0,151(19)	0,030(8)	0,067(11)	-0,008(7)	0,061(11)	-0,006(10)
O31	0,028(6)	0,046(7)	0,021(5)	0,012(5)	-0,014(4)	0,005(5)
O32	0,049(7)	0,042(7)	0,046(8)	0,017(7)	0,005(6)	-0,008(6)

VI. Anhang

Tabelle 6.12: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2] (Fortsetzung)

O33	0,032(7)	0,045(8)	0,052(8)	0,011(6)	0,004(6)	-0,001(6)
O34	0,031(7)	0,075(11)	0,051(9)	-0,013(7)	0,007(6)	0,004(7)

Tabelle 6.13: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	172,1(13)	Nd1 -	O1	251,5(12)
	O12	170,6(16)		O2	227,4(13)
	O13	171,7(14)		O3	251,9(13)
	O14	169,8(16)			
				O11	247,3(13)
Re2 -	O21	171,1(11)		O13	249,1(13)
	O22	172,9(12)		O21	245,2(11)
	O23	170,0(19)		O22	244,9(12)
	O24	168,4(15)		O31	252,2(13)
				O33	245,9(14)
Re3 -	O31	174,5(13)			
	O32	170,3(14)			
	O33	173,5(13)			
	O34	170,6(15)			
O11-Re1-O12		109,4(7)	O21-Re2-O22		109,1(7)
O11-Re1-O13		110,4(6)	O21-Re2-O23		109,5(8)
O11-Re1-O14		110,2(8)	O21-Re2-O24		110,9(9)
O12-Re1-O13		109,1(7)	O22-Re2-O23		109,8(8)
O12-Re1-O14		107,8(9)	O22-Re2-O24		110,4(7)
O13-Re1-O14		109,8(7)	O23-Re2-O24		107,1(11)
O31-Re3-O32		109,3(6)			
O31-Re3-O33		110,6(6)			
O31-Re3-O34		109,8(6)			
O32-Re3-O33		108,5(7)			
O32-Re3-O34		108,5(8)			
O33-Re3-O34		110,1(7)			

Tabelle 6.14: Kristallographische Daten von $\text{Sm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1479,91(17) pm b=849,18(12) pm c=1152,91(11) pm
Molvolumen	218,58 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P n a 2 ₁
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	3,8° < 2 θ < 56,3°
Rotationsbereich, φ - Inkrement	0° < φ < 200°, 2°
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18 -10 ≤ k ≤ 10 -14 ≤ l ≤ 13
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	7,262 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	10905
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2832
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2518
R _{int}	0,0636
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,990
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0314; 0,0672
R1; wR2 (alle Daten)	0,0377; 0,0689

Tabelle 6.15: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Sm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Sm1	4a	0,66628(5)	0,26922(8)	0,46951(6)	9,62(16)
Re1	4a	0,82736(4)	0,10262(7)	0,72641(5)	20,14(16)
Re2	4a	0,67918(4)	0,10219(7)	0,13590(5)	19,05(16)
Re3	4a	0,91539(3)	0,30575(8)	0,32480(5)	18,23(15)
O1	4a	0,5760(7)	0,5160(12)	0,4976(10)	24(3)
O2	4a	0,5694(8)	0,2436(14)	0,6393(11)	33(3)
O3	4a	0,6183(11)	0,9876(12)	0,4788(12)	44(4)
O4	4a	0,4147(10)	0,587(2)	0,3840(14)	64(5)
O11	4a	0,7466(7)	0,1297(13)	0,6226(10)	29(3)
O12	4a	0,7925(7)	0,9604(13)	0,8213(11)	30(3)
O13	4a	0,9263(9)	0,053(2)	0,6625(15)	58(4)
O14	4a	0,8449(15)	0,2753(15)	0,7939(17)	84(7)
O21	4a	0,6888(8)	0,1335(15)	0,2834(10)	31(3)
O22	4a	0,7552(7)	0,9589(13)	0,0923(9)	23(2)
O23	4a	0,5718(8)	0,0455(19)	0,1047(13)	52(4)
O24	4a	0,7004(11)	0,2734(15)	0,0618(14)	48(4)
O31	4a	0,0199(7)	0,2390(13)	0,3711(11)	29(3)
O32	4a	0,8330(8)	0,2518(14)	0,4235(10)	27(3)
O33	4a	0,8893(8)	0,2246(17)	0,1937(11)	43(4)
O34	4a	0,9180(9)	0,5044(14)	0,3125(13)	40(3)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ **Tabelle 6.16:** Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sm1	0,0086(3)	0,0116(3)	0,0087(3)	0,0005(3)	-0,0008(3)	-0,0012(3)
Re1	0,0219(3)	0,0159(3)	0,0226(3)	0,0067(3)	-0,0071(3)	-0,0052(2)
Re2	0,0154(3)	0,0203(3)	0,0215(3)	-0,0071(3)	0,0015(3)	0,0015(2)
Re3	0,0079(2)	0,0298(3)	0,0170(3)	0,0038(3)	-0,0023(3)	0,0015(2)
O1	0,023(6)	0,015(6)	0,034(7)	-0,009(4)	0,004(5)	0,001(4)
O2	0,035(6)	0,038(7)	0,027(6)	0,015(5)	0,011(6)	0,005(5)
O3	0,086(11)	0,011(6)	0,036(7)	0,006(6)	-0,013(8)	-0,017(6)
O4	0,050(9)	0,091(13)	0,051(9)	0,015(9)	0,024(8)	0,038(9)
O11	0,034(6)	0,022(6)	0,032(7)	0,015(5)	-0,016(6)	0,003(5)
O12	0,029(5)	0,030(7)	0,029(6)	0,023(6)	-0,007(6)	0,002(5)
O13	0,027(7)	0,082(12)	0,065(11)	0,009(9)	0,012(7)	-0,008(7)
O14	0,142(18)	0,011(7)	0,100(15)	0,002(8)	-0,071(13)	0,004(8)
O21	0,028(6)	0,037(7)	0,027(6)	-0,016(5)	0,011(5)	0,002(5)
O22	0,026(6)	0,021(6)	0,023(6)	-0,008(4)	0,011(5)	0,003(4)
O23	0,031(7)	0,072(11)	0,054(9)	-0,009(8)	-0,022(7)	-0,019(7)
O24	0,079(10)	0,013(6)	0,051(9)	0,005(6)	-0,009(8)	0,001(6)
O31	0,016(5)	0,024(6)	0,048(8)	0,012(5)	0,007(5)	0,006(4)
O32	0,019(6)	0,038(7)	0,023(6)	0,014(5)	0,007(5)	0,002(5)

VI. Anhang

Tabelle 6.16: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]
(Fortsetzung)

O33	0,030(7)	0,069(10)	0,030(8)	-0,021(6)	-0,010(6)	0,008(6)
O34	0,048(7)	0,028(7)	0,046(8)	0,022(7)	0,002(7)	0,005(6)

Tabelle 6.17: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in
 $\text{Sm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	170,7(10)	Sm1 -	O1	250,6(10)
	O12	170,9(11)		O2	243,6(12)
	O13	169,3(15)		O3	249,7(11)
	O14	168,0(14)			
				O11	243,4(10)
Re2 -	O21	172,6(11)		O12	243,4(10)
	O22	173,1(10)		O21	245,8(11)
	O23	169,9(11)		O22	243,9(10)
	O24	171,4(13)		O31	244,5(12)
				O32	252,8(11)
Re3 -	O31	173,2(11)			
	O32	172,9(11)			
	O33	170,5(12)			
	O34	169,3(12)			
O11-Re1-O12	109,4(5)		O21-Re2-O22	109,8(5)	
O11-Re1-O13	109,5(7)		O21-Re2-O23	110,0(6)	
O11-Re1-O14	108,3(6)		O21-Re2-O24	109,3(6)	
O12-Re1-O13	111,2(7)		O22-Re2-O23	108,4(6)	
O12-Re1-O14	111,5(8)		O22-Re2-O24	109,5(6)	
O13-Re1-O14	106,6(10)		O23-Re2-O24	109,4(7)	
O31-Re3-O32	109,9(6)				
O31-Re3-O33	109,2(6)				
O31-Re3-O34	110,1(6)				
O32-Re3-O33	110,2(6)				
O32-Re3-O34	109,4(6)				
O33-Re3-O34	107,8(7)				

Tabelle 6.18: Kristallographische Daten von $\text{Eu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1475,63(14) pm b=846,12(9) pm c=1150,47(14) pm
Molvolumen	872,55 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P n a 2 ₁
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	2,86° < 2 θ < 64,8°
Rotationsbereich, φ - Inkrement	0° < φ < 200°, 2°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 14 -18 ≤ l ≤ 18
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit	3 min
Detektorabstand	80 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	29,580 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	18484
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2663
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2333
R_{int}	0,0758
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,955
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0381; 0,0950
R1; wR2 (alle Daten)	0,0453; 0,0972

Tabelle 6.19: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Eu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Eu1	4e	0,16638(7)	0,23079(11)	0,30083(8)	16,8(2)
Re1	4e	0,17259(6)	0,89797(10)	0,05738(7)	26,6(2)
Re2	4e	0,32045(6)	0,89821(10)	0,46722(7)	25,7(2)
Re3	4e	0,91566(6)	0,30594(11)	0,15608(8)	24,7(2)
O1	4e	0,0787(12)	0,983(2)	0,3282(14)	33(4)
O2	4e	0,0690(13)	0,255(2)	0,4695(17)	43(4)
O3	4e	0,1174(19)	0,511(2)	0,3098(18)	55(6)
O4	4e	0,916(19)	0,911(4)	0,216(2)	79(9)
O11	4e	0,2076(12)	0,039(2)	0,1549(17)	42(4)
O12	4e	0,2551(13)	0,872(2)	0,9543(15)	39(4)
O13	4e	0,0728(16)	0,956(4)	0,997(2)	68(7)
O14	4e	0,155(2)	0,724(2)	0,127(2)	81(10)
O21	4e	0,1908(14)	0,364(2)	0,1144(16)	42(4)
O22	4e	0,2015(17)	0,226(2)	0,895(2)	54(5)
O23	4e	0,4294(15)	0,958(4)	0,440(2)	63(7)
O24	4e	0,2454(14)	0,040(2)	0,4221(13)	36(4)
O31	4e	0,0223(10)	0,240(2)	0,2031(15)	32(4)
O32	4e	0,9169(17)	0,507(3)	0,1426(19)	53(5)
O33	4e	0,8326(13)	0,254(2)	0,2570(13)	32(4)
O34	4e	0,891(15)	0,231(3)	0,0253(17)	57(6)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ **Tabelle 6.20:** Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	0,0151(5)	0,0205(5)	0,0148(4)	-0,0003(4)	-0,0007(4)	0,0009(4)
Re1	0,0279(5)	0,0240(4)	0,0278(4)	-0,0062(3)	0,0072(4)	-0,0049(4)
Re2	0,0212(5)	0,0286(5)	0,0274(4)	0,0068(3)	-0,0019(4)	0,0019(3)
Re3	0,0143(4)	0,0378(5)	0,0222(4)	0,0035(4)	-0,0020(3)	0,0013(4)
O1	0,026(9)	0,037(9)	0,036(10)	0,006(6)	-0,007(7)	-0,003(7)
O2	0,046(11)	0,042(10)	0,041(10)	-0,016(7)	0,022(9)	-0,011(8)
O3	0,103(19)	0,027(9)	0,034(9)	-0,009(8)	-0,005(11)	0,014(10)
O4	0,075(19)	0,11(2)	0,055(14)	-0,013(13)	0,021(13)	-0,055(17)
O11	0,032(9)	0,067(12)	0,026(8)	-0,018(9)	-0,006(8)	0,003(8)
O12	0,032(9)	0,043(10)	0,043(9)	-0,012(8)	-0,001(8)	-0,001(8)
O13	0,028(12)	0,10(2)	0,078(17)	-0,017(14)	-0,002(11)	-0,015(12)
O14	0,16(3)	0,023(10)	0,064(15)	0,007(9)	0,055(16)	-0,012(13)
O21	0,037(11)	0,048(11)	0,041(10)	0,006(8)	0,008(8)	0,000(8)
O22	0,065(14)	0,028(10)	0,070(13)	-0,011(9)	0,002(12)	-0,003(9)
O23	0,039(13)	0,100(19)	0,049(12)	0,017(12)	0,006(10)	-0,003(12)
O24	0,044(10)	0,037(9)	0,026(7)	0,008(6)	-0,017(8)	-0,004(8)
O31	0,007(8)	0,045(9)	0,045(9)	0,007(7)	-0,004(7)	0,001(6)
O32	0,065(14)	0,051(12)	0,044(12)	0,013(10)	0,005(11)	-0,001(10)

VI. Anhang

Tabelle 6.20: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2] (Fortsetzung)

O33	0,023(9)	0,050(11)	0,023(8)	0,002(7)	0,006(7)	0,008(7)
O34	0,043(13)	0,093(17)	0,036(11)	-0,013(10)	-0,001(9)	0,013(11)

Tabelle 6.21: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Eu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	172,5(17)	Eu1 -	O1	249,2(17)
	O12	170,4(17)		O2	241,8(17)
	O13	170,6(20)		O3	248,0(16)
	O14	169,4(20)			
Re2 -				O11	244,8(17)
	O21	171,0(16)		O12	243,7(16)
	O22	169,7(16)		O21	241,5(16)
	O23	170,1(25)		O22	244,2(16)
	O24	167,2(19)		O31	250,2(16)
Re3 -				O32	241,2(15)
	O31	174,3(16)			
	O32	174,6(15)			
	O33	170,7(19)			
	O34	168,0(18)			
O11-Re1-O12		111,1(8)	O21-Re2-O22		109,4(8)
O11-Re1-O13		108,4(9)	O21-Re2-O23		109,0(10)
O11-Re1-O14		108,9(10)	O21-Re2-O24		109,8(11)
O12-Re1-O13		109,7(10)	O22-Re2-O23		109,7(11)
O12-Re1-O14		108,3(12)	O22-Re2-O24		108,3(15)
O13-Re1-O14		110,2(9)	O23-Re2-O24		110,2(10)
O31-Re3-O32		110,3(7)			
O31-Re3-O33		108,6(9)			
O31-Re3-O34		109,9(9)			
O32-Re3-O33		109,1(9)			
O32-Re3-O34		110,8(9)			
O33-Re3-O34		107,7(10)			

Tabelle 6.22: Kristallographische Daten von $\text{Gd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1472,3(2) pm b=845,2(1) pm c=1148,4(1) pm
Molvolumen	215,37 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P n a 2 ₁
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	3,8° < 2 θ < 56,3°
Rotationsbereich, φ - Inkrement	0° < φ < 200°, 2°
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19 -11 ≤ k ≤ 11 -14 ≤ l ≤ 13
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	14,363 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	13120
Symmetrieunabhängige Reflexe,	3305
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2987
R_{int}	0,0632
Strukturbestimmung	SHELXS86 und SHELXL93
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,027
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0291; 0,0634
R1; wR2 (alle Daten)	0,0342; 0,0653

Tabelle 6.23: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Gd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Gd1	4a	0,66648(3)	0,26946(5)	0,81429(5)	12,23(12)
Re1	4a	0,67974(3)	0,10159(5)	0,48126(5)	21,36(12)
Re2	4a	0,67262(3)	0,60182(5)	0,57116(4)	21,85(12)
Re3	4a	0,91578(3)	0,30602(6)	0,67003(5)	20,33(11)
O1	4a	0,5785(6)	0,5168(10)	0,8411(9)	33(2)
O3	4a	0,6174(9)	0,9913(11)	0,8241(10)	47(3)
O2	4a	0,5697(6)	0,2451(10)	0,9826(11)	35(2)
O4	4a	0,4147(9)	0,5873(18)	0,7267(13)	71(4)
O11	4a	0,7569(6)	0,9588(11)	0,4348(8)	27,3(19)
O12	4a	0,6999(8)	0,2727(13)	0,4070(11)	48(3)
O13	4a	0,6901(6)	0,1346(10)	0,6293(9)	30(2)
O14	4a	0,5719(7)	0,0411(17)	0,4514(12)	58(4)
O21	4a	0,7090(5)	0,4595(10)	0,6686(10)	32(2)
O22	4a	0,7545(6)	0,6284(10)	0,4668(9)	31(2)
O23	4a	0,5732(7)	0,5435(18)	0,5082(13)	60(4)
O24	4a	0,6529(11)	0,7757(13)	0,6367(15)	76(5)
O31	4a	0,8345(6)	0,2527(11)	0,7705(9)	31(2)
O32	4a	0,9175(7)	0,5074(13)	0,6564(12)	45(3)
O33	4a	0,0220(6)	0,2419(10)	0,7157(10)	33(2)
O34	4a	0,8907(7)	0,2273(15)	0,5364(11)	51(3)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ **Tabelle 6.24:** Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Gd1	0,0130(2)	0,0112(2)	0,0124(3)	0,0004(2)	-0,0006(2)	-0,00088(16)
Re1	0,0203(2)	0,0193(2)	0,0245(3)	-0,00688(19)	0,00171(19)	0,00159(16)
Re2	0,0252(2)	0,0150(2)	0,0253(3)	0,00618(18)	0,0067(2)	0,00439(16)
Re3	0,01294(18)	0,0282(2)	0,0198(3)	0,0037(2)	-0,00163(19)	0,00173(16)
O1	0,032(5)	0,024(5)	0,041(7)	-0,004(4)	0,000(4)	-0,001(3)
O2	0,037(5)	0,026(4)	0,043(7)	0,018(4)	0,012(5)	0,009(3)
O3	0,083(8)	0,031(5)	0,025(7)	0,001(5)	-0,003(6)	-0,006(5)
O4	0,069(8)	0,095(11)	0,049(9)	0,014(7)	0,009(7)	0,046(8)
O11	0,033(4)	0,027(4)	0,023(5)	0,004(3)	0,010(4)	-0,007(3)
O12	0,066(7)	0,035(6)	0,041(7)	0,006(5)	0,002(6)	0,015(5)
O13	0,035(4)	0,020(4)	0,035(6)	-0,008(4)	0,008(4)	-0,012(3)
O14	0,042(6)	0,076(9)	0,055(9)	-0,022(7)	-0,007(6)	-0,002(6)
O21	0,026(4)	0,036(5)	0,033(6)	0,013(5)	0,007(4)	0,005(3)
O22	0,030(4)	0,029(5)	0,036(6)	0,005(4)	-0,001(4)	0,003(3)
O23	0,024(5)	0,092(10)	0,063(10)	0,018(7)	-0,009(5)	0,013(5)
O24	0,116(12)	0,028(6)	0,084(13)	-0,010(6)	0,054(9)	0,000(6)
O31	0,032(5)	0,038(5)	0,024(6)	0,010(4)	-0,003(4)	0,006(4)
O32	0,047(5)	0,039(5)	0,047(8)	0,012(6)	0,008(5)	0,002(5)

VI. Anhang

Tabelle 6.24: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2] (Fortsetzung)

O33	0,017(4)	0,034(5)	0,047(7)	0,007(4)	-0,009(4)	-0,002(3)
O34	0,031(5)	0,069(7)	0,052(9)	-0,009(6)	0,005(5)	-0,003(5)

Tabelle 6.25: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Gd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	174,2(8)	Gd1 -	O1	248,4(8)
	O12	170,6(10)		O2	241,3(9)
	O13	172,9(9)		O3	246,7(8)
	O14	170,4(9)			
				O11	240,7(8)
Re2 -	O21	172,8(8)		O13	242,9(8)
	O22	171,4(8)		O21	241,1(9)
	O23	170,5(10)		O22	242,3(8)
	O24	167,7(11)		O31	253,4(9)
				O33	241,7(8)
Re3 -	O31	172,3(9)			
	O32	171,1(9)			
	O33	173,6(7)			
	O34	171,3(10)			
O11-Re1-O12		108,8(4)	O21-Re2-O22		109,0(4)
O11-Re1-O13		110,8(4)	O21-Re2-O23		109,8(5)
O11-Re1-O14		109,8(5)	O21-Re2-O24		111,9(6)
O12-Re1-O13		109,8(5)	O22-Re2-O23		110,1(5)
O12-Re1-O14		108,4(5)	O22-Re2-O24		108,7(5)
O13-Re1-O14		109,2(6)	O23-Re2-O24		107,2(7)
O31-Re3-O32		109,4(5)			
O31-Re3-O33		109,9(4)			
O31-Re3-O34		110,4(5)			
O32-Re3-O33		109,0(4)			
O32-Re3-O34		108,0(6)			
O33-Re3-O34		110,1(5)			

Tabelle 6.26: Kristallographische Daten von $\text{Tb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1468,20(11) pm b=843,02(8) pm c=1143,44(11) pm
Molvolumen	214,87 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P n a 2 ₁
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$2,86^\circ < 2\theta < 64,8^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ, 2^\circ$
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18$ $-10 \leq k \leq 10$ $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl der Bilder	270
Belichtungszeit	2 min
Detektorabstand	80 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	7,647 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	18102
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2770
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2524
R_{int}	0,0769
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,040
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0372; 0,0938
R1; wR2 (alle Daten)	0,0410; 0,0949

Tabelle 6.27: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für Tb(ReO₄)₃ · 4H₂O

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	U _{eq} · 10 ⁻¹ / pm ² a)
Tb1	4a	0,33341(6)	0,26925(9)	0,01644(7)	11,0(2)
Re1	4a	0,17268(5)	0,10098(9)	0,75885(7)	20,0(2)
Re2	4a	0,18013(5)	0,60085(9)	0,84872(7)	19,8(2)
Re3	4a	0,08384(5)	0,30656(10)	0,16009(7)	18,8(2)
O1	4a	0,4317(12)	0,245(2)	0,8524(17)	41(4)
O2	4a	0,4221(10)	0,5159(18)	0,9940(13)	27(3)
O3	4a	0,3821(15)	0,9927(18)	0,0086(17)	45(5)
O4	4a	0,0844(15)	0,913(3)	0,106(2)	69(7)
O11	4a	0,2540(12)	0,1282(19)	0,8656(14)	36(4)
O12	4a	0,2071(11)	0,9574(19)	0,6637(16)	34(4)
O13	4a	0,155(2)	0,276(2)	0,693(2)	73(8)
O14	4a	0,0736(14)	0,043(3)	0,825(2)	65(7)
O21	4a	0,2561(10)	0,4587(17)	0,8971(12)	24(3)
O22	4a	0,1914(12)	0,637(2)	0,7011(14)	34(4)
O23	4a	0,1999(15)	0,773(2)	0,9220(18)	48(5)
O24	4a	0,0710(13)	0,539(3)	0,8793(19)	57(6)
O31	4a	0,1664(11)	0,2534(18)	0,0623(14)	29(4)
O32	4a	0,9774(11)	0,2419(19)	0,1149(15)	33(4)
O33	4a	0,1102(14)	0,228(2)	0,2946(16)	47(5)
O34	4a	0,0841(13)	0,509(2)	0,173(2)	48(5)

a) U_{eq} = 1/3(U₁₁ + U₂₂ + U₃₃)**Tabelle 6.28:** Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [Å²]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Tb1	0,0110(4)	0,0127(4)	0,0095(4)	-0,0006(3)	-0,0003(4)	0,0009(3)
Re1	0,0228(4)	0,0152(4)	0,0221(4)	-0,0056(3)	-0,0065(3)	0,0044(3)
Re2	0,0174(4)	0,0206(4)	0,0216(4)	0,0071(3)	-0,0018(3)	0,0019(3)
Re3	0,0112(3)	0,0291(4)	0,0160(3)	-0,0034(3)	-0,0020(3)	-0,0017(3)
O1	0,036(9)	0,046(10)	0,040(10)	-0,017(8)	0,027(8)	-0,013(8)
O2	0,024(8)	0,027(8)	0,031(9)	0,006(6)	-0,003(6)	0,000(6)
O3	0,071(14)	0,021(7)	0,043(10)	-0,003(8)	-0,001(10)	0,016(8)
O4	0,047(13)	0,103(19)	0,058(14)	0,020(13)	0,012(10)	0,035(13)
O11	0,040(10)	0,032(8)	0,036(9)	-0,017(7)	-0,013(8)	-0,005(7)
O12	0,028(8)	0,042(9)	0,030(8)	-0,015(8)	-0,012(7)	-0,003(7)
O13	0,13(2)	0,024(9)	0,060(14)	0,004(9)	-0,059(15)	0,010(12)
O14	0,032(11)	0,084(17)	0,079(16)	-0,022(13)	0,008(11)	0,018(11)
O21	0,031(8)	0,018(7)	0,024(7)	0,007(5)	-0,016(6)	-0,001(6)
O22	0,029(9)	0,038(9)	0,036(9)	0,008(7)	-0,012(7)	-0,006(7)
O23	0,074(14)	0,025(8)	0,047(10)	-0,010(8)	0,001(11)	0,010(9)
O24	0,031(10)	0,090(17)	0,050(12)	0,021(11)	0,015(9)	-0,003(10)
O31	0,022(8)	0,033(8)	0,031(9)	-0,005(6)	0,002(6)	-0,007(6)
O32	0,023(8)	0,036(8)	0,041(9)	-0,008(7)	-0,004(7)	0,002(6)

VI. Anhang

Tabelle 6.28: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2] (Fortsetzung)

O33	0,051(12)	0,060(12)	0,031(10)	0,009(8)	-0,002(9)	0,006(10)
O34	0,034(9)	0,049(10)	0,061(13)	-0,026(11)	0,004(9)	-0,004(8)

Tabelle 6.29: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Tb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	172,3(15)	Tb1 -	O1	237,5(16)
	O12	170,4(16)		O2	246,6(15)
	O13	167,6(17)		O3	244,0(15)
	O14	171,0(24)			
				O11	239,7(15)
Re2 -	O21	172,7(14)		O12	238,8(15)
	O22	172,2(16)		O21	238,7(13)
	O23	170,0(18)		O22	241,7(16)
	O24	172,1(18)		O31	251,1(15)
				O32	239,7(16)
Re3 -	O31	170,8(16)			
	O32	173,3(16)			
	O33	171,8(17)			
	O34	171,5(19)			
O11-Re1-O12	109,9(8)		O21-Re2-O22	111,9(8)	
O11-Re1-O13	108,1(9)		O21-Re2-O23	108,9(9)	
O11-Re1-O14	108,2(10)		O21-Re2-O24	108,9(9)	
O12-Re1-O13	112,3(10)		O22-Re2-O23	108,4(9)	
O12-Re1-O14	109,3(10)		O22-Re2-O24	109,9(9)	
O13-Re1-O14	108,6(14)		O23-Re2-O24	108,5(11)	
O31-Re3-O32	111,1(8)				
O31-Re3-O33	108,9(9)				
O31-Re3-O34	108,4(9)				
O32-Re3-O33	110,3(9)				
O32-Re3-O34	109,9(8)				
O33-Re3-O34	107,9(10)				

Tabelle 6.30: Kristallographische Daten von $\text{Dy}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1464,91(18) pm b=841,40(8) pm c=1139,76(13) pm
Molvolumen	852,96 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P n a 2 ₁
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$5,56^\circ < 2\theta < 52,0^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-10 \leq k \leq 9$ $-13 \leq l \leq 13$
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit	3 min
Detektorabstand	80 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	31,1 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	12038
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2316
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2026
R_{int}	0,0660
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,506
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0245; 0,0639
R1; wR2 (alle Daten)	0,0305; 0,0677

Tabelle 6.31: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für Dy(ReO₄)₃ · 4H₂O

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	U _{eq} · 10 ⁻¹ / pm ² a)
Dy1	4a	0,33326(4)	0,76931(7)	0,29549(6)	19,39(17)
Re1	4a	0,17278(4)	0,60053(7)	0,55251(5)	28,16(18)
Re2	4a	0,18040(4)	0,10058(7)	0,46300(6)	28,24(18)
Re3	4a	0,08363(4)	0,80674(8)	0,15143(6)	27,20(17)
O1	4a	0,4297(9)	0,7455(15)	0,4632(12)	44(3)
O2	4a	0,3816(11)	0,4927(14)	0,3046(12)	48(3)
O3	4a	0,4219(8)	0,0133(13)	0,3197(11)	34(3)
O4	4a	0,0842(12)	0,417(2)	0,2057(17)	79(6)
O11	4a	0,2534(10)	0,6278(13)	0,4456(10)	39(3)
O12	4a	0,0720(9)	0,546(2)	0,4899(17)	67(5)
O13	4a	0,2072(8)	0,4583(14)	0,6480(11)	35(2)
O14	4a	0,1533(15)	0,7751(17)	0,6206(16)	73(6)
O21	4a	0,3007(11)	0,7700(19)	0,8886(15)	55(4)
O22	4a	0,2546(9)	0,9580(14)	0,4155(10)	34(2)
O23	4a	0,0717(10)	0,042(2)	0,4310(15)	63(5)
O24	4a	0,1925(9)	0,1342(16)	0,6137(10)	38(3)
O31	4a	0,4185(10)	0,5093(16)	0,6394(14)	47(3)
O32	4a	0,1642(9)	0,7548(16)	0,2533(10)	35(3)
O33	4a	0,9759(8)	0,7421(16)	0,1990(12)	40(3)
O34	4a	0,1103(10)	0,729(2)	0,0170(12)	54(4)

a) U_{eq} = 1/3(U₁₁ + U₂₂ + U₃₃)**Tabelle 6.35:** Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [Å²]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Dy1	0,0190(3)	0,0218(3)	0,0174(3)	0,0004(3)	0,0007(3)	0,0013(2)
Re1	0,0294(3)	0,0244(3)	0,0307(4)	0,0052(2)	0,0061(3)	0,0037(2)
Re2	0,0246(3)	0,0294(4)	0,0307(4)	-0,0067(3)	0,0016(3)	0,0017(2)
Re3	0,0179(3)	0,0387(3)	0,0250(3)	0,0034(3)	0,0015(2)	-0,0016(2)
O1	0,047(8)	0,046(7)	0,039(7)	0,010(5)	-0,034(6)	-0,007(6)
O2	0,071(10)	0,033(7)	0,038(7)	0,001(6)	-0,001(7)	0,011(6)
O3	0,034(6)	0,021(6)	0,045(8)	-0,007(5)	0,004(5)	0,002(4)
O4	0,066(11)	0,097(14)	0,074(12)	-0,005(10)	-0,020(9)	0,047(10)
O11	0,055(8)	0,031(6)	0,030(6)	0,007(5)	0,017(6)	0,000(5)
O12	0,015(6)	0,090(13)	0,094(13)	0,039(10)	-0,005(7)	0,007(7)
O13	0,033(6)	0,039(6)	0,032(6)	0,017(6)	0,011(5)	-0,007(5)
O14	0,124(16)	0,025(8)	0,071(12)	-0,003(6)	0,048(10)	-0,002(8)
O21	0,065(9)	0,043(8)	0,057(9)	0,013(7)	-0,002(8)	-0,007(7)
O22	0,038(6)	0,026(6)	0,037(6)	-0,012(4)	0,002(5)	0,008(5)
O23	0,044(8)	0,086(12)	0,060(10)	-0,028(8)	0,003(7)	-0,002(8)
O24	0,034(6)	0,051(8)	0,030(6)	-0,018(5)	-0,005(5)	0,000(6)
O31	0,042(7)	0,048(8)	0,051(8)	0,008(7)	0,003(6)	0,001(6)
O32	0,029(6)	0,055(8)	0,022(6)	0,016(5)	-0,002(4)	-0,007(5)

VI. Anhang

Tabelle 6.32: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2] (Fortsetzung)

O33	0,025(6)	0,046(7)	0,048(8)	0,004(6)	0,002(5)	0,000(5)
O34	0,034(8)	0,083(11)	0,044(9)	-0,010(7)	0,008(6)	0,006(7)

Tabelle 6.33: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Dy}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	171,2(12)	Dy1 -	O1	238,5(11)
	O12	170,3(16)		O2	243,5(12)
	O13	169,5(11)		O3	244,4(11)
	O14	168,5(14)			
				O11	239,0(11)
Re2 -	O21	168,1(15)		O13	238,8(10)
	O22	170,4(15)		O22	239,2(10)
	O23	170,7(11)		O24	239,3(11)
	O24	175,0(11)		O32	252,6(12)
				O33	236,3(12)
Re3 -	O31	171,0(14)			
	O32	171,2(11)			
	O33	175,5(12)			
	O34	171,1(13)			
O11-Re1-O12		109,6(8)	O21-Re2-O22		109,3(7)
O11-Re1-O13		110,2(6)	O21-Re2-O23		106,8(9)
O11-Re1-O14		109,1(7)	O21-Re2-O24		109,5(7)
O12-Re1-O13		109,6(7)	O22-Re2-O23		108,9(7)
O12-Re1-O14		106,4(10)	O22-Re2-O24		111,1(6)
O13-Re1-O14		111,7(8)	O23-Re2-O24		110,6(7)
O31-Re3-O32		108,8(7)			
O31-Re3-O33		108,5(6)			
O31-Re3-O34		108,2(8)			
O32-Re3-O33		109,2(6)			
O32-Re3-O34		110,6(7)			
O33-Re3-O34		111,3(7)			

Tabelle 6.34: Kristallographische Daten von $\text{Y}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=738,41(11) pm b=1497,8(2) pm c=1317,03(18) pm $\beta=93,764(18)^\circ$
Molvolumen	220,77 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,3^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-18 \leq k \leq 181$ $-16 \leq l \leq 16$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch
μ	7,232 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	14237
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2853
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1379
R_{int}	0,2540
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,938
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0911; 0,2150
R1; wR2 (alle Daten)	0,1652; 0,2433

Tabelle 6.35: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Y}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Y1	4e	0,0025(5)	0,3507(3)	0,2479(3)	23,4(9)
Re1	4e	0,9961(2)	0,25543(11)	0,78315(14)	26,7(5)
Re2	4e	0,5363(3)	0,35876(12)	0,93793(15)	31,9(5)
Re3	4e	0,4500(3)	0,37460(12)	0,58606(15)	30,4(5)
O1	4e	0,179(4)	0,4820(19)	0,284(2)	36(8)
O2	4e	0,927(4)	0,407(2)	0,408(3)	53(11)
O3	4e	0,792(4)	0,462(2)	0,207(2)	38(8)
O4	4e	0,066(3)	0,4082(19)	0,083(3)	31(8)
O11	4e	0,215(4)	0,207(2)	0,775(2)	34(7)
O12	4e	0,974(4)	0,277(2)	0,904(2)	38(8)
O13	4e	0,831(4)	0,178(2)	0,747(2)	40(8)
O14	4e	0,970(5)	0,347(2)	0,708(2)	45(9)
O21	4e	0,566(4)	0,278(2)	0,859(3)	39(8)
O22	4e	0,319(6)	0,402(4)	0,923(3)	81(16)
O23	4e	0,560(6)	0,318(4)	0,057(4)	90(17)
O24	4e	0,689(5)	0,443(2)	0,919(4)	79(16)
O31	4e	0,479(3)	0,268(2)	0,636(2)	29(7)
O32	4e	0,599(7)	0,394(2)	0,507(3)	73(14)
O33	4e	0,469(4)	0,454(2)	0,680(3)	45(9)
O34	4e	0,247(4)	0,385(3)	0,518(3)	61(11)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ **Tabelle 6.36:** Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Y1	0,0172(18)	0,0218(19)	0,031(2)	0,0013(17)	-0,0026(15)	0,0018(16)
Re1	0,0199(8)	0,0201(8)	0,0395(11)	-0,0042(7)	-0,0026(6)	0,0004(7)
Re2	0,0370(11)	0,0240(9)	0,0340(11)	-0,0068(8)	-0,0028(8)	0,0010(8)
Re3	0,0321(10)	0,0254(9)	0,0332(11)	0,0044(8)	-0,0016(7)	-0,0009(8)
O1	0,047(19)	0,014(14)	0,04(2)	0,001(14)	-0,013(15)	-0,003(13)
O2	0,017(17)	0,05(2)	0,09(3)	0,00(2)	-0,027(17)	-0,021(15)
O3	0,028(17)	0,031(17)	0,05(2)	0,009(15)	-0,008(14)	0,026(14)
O4	0,000(13)	0,026(16)	0,07(2)	-0,012(15)	-0,013(12)	0,009(11)
O13	0,04(2)	0,04(2)	0,032(19)	-0,016(16)	-0,019(14)	-0,002(15)
O14	0,06(2)	0,04(2)	0,029(19)	0,006(16)	-0,002(15)	-0,032(17)
O21	0,016(15)	0,034(17)	0,06(2)	-0,017(16)	-0,032(13)	0,009(13)
O22	0,08(3)	0,12(4)	0,04(3)	0,03(3)	0,01(2)	0,04(3)
O23	0,05(3)	0,15(5)	0,07(3)	0,00(3)	0,00(2)	0,02(3)
O24	0,04(3)	0,021(19)	0,17(5)	-0,03(2)	0,00(3)	-0,007(16)
O31	0,002(12)	0,06(2)	0,023(15)	0,022(15)	-0,003(10)	0,008(13)
O32	0,14(4)	0,024(19)	0,06(3)	-0,022(19)	0,00(3)	0,02(2)
O33	0,04(2)	0,037(19)	0,06(2)	-0,006(17)	0,007(17)	0,016(15)
O34	0,03(2)	0,07(3)	0,08(3)	0,00(2)	-0,040(18)	-0,004(18)

VI. Anhang

Tabelle 6.37: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Y}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	178,1(29)	Y1 -	O1	238,9(29)
	O12	164,4(31)		O2	237,3(41)
	O13	172,8(31)		O3	232,3(26)
	O14	168,8(34)		O4	240,8(34)
Re2 -	O21	162,5(30)		O11	234,1(29)
	O22	172,8(44)		O13	246,1(33)
	O23	168,4(49)		O21	244,1(29)
	O24	172,7(37)		O31	231,4(28)
Re3 -	O31	172,9(30)			
	O32	158,9(47)			
	O33	171,2(35)			
	O34	170,3(30)			
O11-Re1-O12		106,8(15)	O21-Re2-O22		109,9(20)
O11-Re1-O13		109,6(15)	O21-Re2-O23		111,4(24)
O11-Re1-O14		111,3(16)	O21-Re2-O24		111,5(19)
O12-Re1-O13		106,6(16)	O22-Re2-O23		108,5(20)
O12-Re1-O14		112,9(17)	O22-Re2-O24		105,3(23)
O13-Re1-O14		109,3(16)	O23-Re2-O24		109,9(27)
O31-Re3-O32		111,7(16)			
O31-Re3-O33		108,5(16)			
O31-Re3-O34		109,7(17)			
O32-Re3-O33		106,3(18)			
O32-Re3-O34		108,4(23)			
O33-Re3-O34		111,9(19)			

Tabelle 6.38: Kristallographische Daten von $\text{Er}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=734,25(15) pm b=1489,9(4) pm c=1313,4(3) pm $\beta=93,89(3)^\circ$
Molvolumen	217,62 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,3^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 6$ $-16 \leq k \leq 4$ $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch
μ	31,121 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	1424
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1273
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1000
R_{int}	0,0575
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,666
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0507; 0,1299
R1; wR2 (alle Daten)	0,0623; 0,1432

Tabelle 6.39: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Er}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Er1	4e	0,00302(11)	0,35091(8)	0,24766(8)	8,8(4)
Re1	4e	0,03566(14)	0,14188(9)	0,43781(9)	17,2(4)
Re2	4e	0,49587(11)	0,24482(8)	0,28305(9)	13,1(4)
Re3	4e	0,95004(13)	0,12566(8)	0,08621(9)	15,5(4)
O1	4e	0,168(2)	0,479(2)	0,2848(19)	37(7)
O2	4e	0,067(3)	0,4059(18)	0,0864(18)	29(5)
O3	4e	0,930(3)	0,407(2)	0,4081(18)	42(8)
O4	4e	0,796(2)	0,4630(19)	0,2058(18)	31(6)
O11	4e	0,064(2)	0,2264(17)	0,3520(19)	26(5)
O12	4e	0,183(3)	0,057(3)	0,424(3)	53(9)
O13	4e	0,822(3)	0,100(2)	0,423(2)	45(8)
O14	4e	0,070(4)	0,180(2)	0,5587(19)	57(9)
O21	4e	0,324(2)	0,3207(16)	0,2486(16)	17(5)
O22	4e	0,708(3)	0,2922(17)	0,2733(18)	28(6)
O23	4e	0,474(3)	0,1515(16)	0,206(2)	27(5)
O24	4e	0,469(3)	0,216(2)	0,4057(18)	39(7)
O31	4e	0,969(3)	0,2328(17)	0,138(2)	29(5)
O32	4e	0,119(3)	0,100(2)	0,006(2)	54(10)
O33	4e	0,748(3)	0,116(2)	0,017(2)	53(10)
O34	4e	0,967(2)	0,0476(16)	0,1857(18)	27(6)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ **Tabelle 6.40:** Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Er1	0,0000(6)	0,0116(8)	0,0145(7)	0,0004(4)	-0,0009(4)	0,0004(4)
Re1	0,0167(6)	0,0163(8)	0,0180(7)	0,0055(4)	-0,0016(4)	-0,0022(4)
Re2	0,0001(5)	0,0139(7)	0,0248(7)	0,0037(5)	-0,0013(4)	-0,0003(3)
Re3	0,0094(6)	0,0175(7)	0,0192(7)	-0,0038(5)	-0,0003(4)	0,0013(4)
O1	0,000(7)	0,06(2)	0,051(16)	-0,016(14)	0,007(8)	0,012(10)
O2	0,039(12)	0,020(17)	0,027(13)	0,000(10)	0,008(9)	-0,020(9)
O3	0,021(10)	0,08(3)	0,021(13)	-0,014(13)	-0,003(9)	0,022(12)
O4	0,008(8)	0,051(19)	0,035(13)	0,028(12)	0,019(8)	0,012(9)
O11	0,017(9)	0,024(14)	0,037(14)	0,010(11)	0,005(9)	-0,004(8)
O12	0,031(12)	0,06(2)	0,07(2)	0,014(18)	0,008(12)	0,015(12)
O13	0,028(12)	0,03(2)	0,07(2)	-0,006(15)	0,007(13)	-0,021(11)
O14	0,10(2)	0,05(3)	0,017(14)	-0,007(13)	-0,020(15)	0,011(16)
O21	0,001(7)	0,023(13)	0,028(11)	0,005(9)	0,012(7)	-0,009(7)
O22	0,032(11)	0,017(16)	0,033(13)	0,016(10)	-0,015(10)	-0,012(9)
O23	0,031(11)	0,005(14)	0,047(16)	0,006(10)	0,013(10)	0,009(8)
O24	0,025(10)	0,07(2)	0,022(13)	0,022(13)	-0,010(9)	0,012(11)
O31	0,047(13)	0,000(15)	0,041(14)	-0,012(10)	0,007(11)	-0,008(8)
O32	0,042(12)	0,10(3)	0,029(16)	0,013(15)	0,056(11)	0,038(15)

VI. Anhang

Tabelle 6.40: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]
(Fortsetzung)

O33	0,021(11)	0,08(3)	0,051(17)	-0,048(18)	-0,015(11)	0,001(12)
O34	0,001(7)	0,033(15)	0,047(14)	0,017(11)	0,003(8)	0,000(7)

Tabelle 6.41: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Er}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	171,1(24)	Er1 -	O1	228,9(27)
	O12	168,6(31)		O2	234,7(24)
	O13	168,9(19)		O3	235,8(25)
	O14	169,0(24)		O4	229,9(21)
Re2 -	O21	173,3(20)		O11	233,2(23)
	O22	172,5(20)		O21	239,5(16)
	O23	171,8(25)		O22	237,7(21)
	O24	169,0(23)		O31	227,3(24)
Re3 -	O31	173,9(24)			
	O32	172,5(20)			
	O33	169,3(18)			
	O34	174,7(21)			
O11-Re1-O12		112,0(14)	O21-Re2-O22		111,2(9)
O11-Re1-O13		110,4(12)	O21-Re2-O23		109,6(9)
O11-Re1-O14		110,7(15)	O21-Re2-O24		106,6(10)
O12-Re1-O13		107,8(15)	O22-Re2-O23		109,7(12)
O12-Re1-O14		107,4(15)	O22-Re2-O24		109,7(10)
O13-Re1-O14		108,1(16)	O23-Re2-O24		109,8(14)
O31-Re3-O32		113,6(15)			
O31-Re3-O33		109,5(13)			
O31-Re3-O34		108,4(12)			
O32-Re3-O33		107,2(14)			
O32-Re3-O34		106,8(12)			
O33-Re3-O34		111,1(14)			

Tabelle 6.42: Kristallographische Daten von $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=733,22(9) pm b=1489,4(2) pm c=1312,82(15) pm $\beta=93,797(18)^\circ$
Molvolumen	217,12 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,3^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-18 \leq k \leq 181$ $-15 \leq l \leq 16$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	7,880 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	11135
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2701
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2106
R_{int}	0,0585
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,181
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0395; 0,1054
R1; wR2 (alle Daten)	0,0534; 0,1088

Tabelle 6.43: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Tm1	4e	0,00296(11)	0,64940(5)	0,24752(6)	12,8(2)
Re1	4e	0,03537(11)	0,85802(5)	0,43742(6)	21,4(2)
Re2	4e	0,49594(10)	0,75532(5)	0,28297(6)	17,3(2)
Re3	4e	0,95022(11)	0,87450(5)	0,08659(6)	19,9(2)
O1	4e	0,172(2)	0,5190(8)	0,2839(13)	30(4)
O2	4e	0,068(2)	0,5938(10)	0,0866(11)	27(3)
O3	4e	0,794(2)	0,5364(9)	0,2057(12)	35(4)
O4	4e	0,929(2)	0,5979(12)	0,4086(12)	37(4)
O11	4e	0,0685(19)	0,7731(9)	0,3498(12)	29(3)
O12	4e	0,186(3)	0,9419(12)	0,4201(17)	60(6)
O13	4e	0,068(3)	0,8180(15)	0,5574(14)	59(6)
O14	4e	0,816(2)	0,8972(12)	0,4234(13)	43(4)
O21	4e	0,7111(18)	0,7082(9)	0,2738(11)	25(3)
O22	4e	0,323(2)	0,6804(9)	0,2469(12)	31(4)
O23	4e	0,476(2)	0,7821(13)	0,4082(13)	46(5)
O24	4e	0,475(2)	0,8482(10)	0,2090(15)	42(4)
O31	4e	0,973(2)	0,7673(10)	0,1345(12)	34(4)
O32	4e	0,745(3)	0,8866(13)	0,0229(17)	64(6)
O33	4e	0,963(2)	0,9508(11)	0,1852(13)	39(4)
O34	4e	0,120(3)	0,8970(13)	0,0075(16)	59(6)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ **Tabelle 6.44:** Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tm1	0,0098(4)	0,0120(4)	0,0168(5)	-0,0009(3)	0,0029(3)	-0,0003(3)
Re1	0,0262(5)	0,0174(4)	0,0207(5)	-0,0059(3)	0,0020(3)	0,0011(3)
Re2	0,0095(4)	0,0149(3)	0,0275(5)	-0,0033(3)	0,0022(3)	0,0004(3)
Re3	0,0202(4)	0,0190(4)	0,0208(4)	0,0033(3)	0,0037(3)	-0,0012(3)
O1	0,025(8)	0,012(6)	0,054(11)	0,004(6)	0,000(7)	0,002(5)
O2	0,023(8)	0,039(8)	0,021(8)	-0,005(6)	0,009(6)	0,003(6)
O3	0,032(9)	0,029(8)	0,045(11)	-0,005(7)	0,004(8)	-0,026(7)
O4	0,008(7)	0,070(11)	0,034(10)	0,016(8)	0,003(6)	0,011(7)
O11	0,023(7)	0,026(7)	0,037(10)	-0,020(6)	0,002(6)	-0,003(6)
O12	0,056(13)	0,044(11)	0,082(16)	-0,021(10)	0,025(11)	-0,021(9)
O13	0,068(15)	0,084(14)	0,024(10)	0,003(9)	-0,002(10)	0,023(11)
O14	0,034(10)	0,057(11)	0,041(11)	0,002(8)	0,012(8)	0,029(8)
O21	0,010(7)	0,033(7)	0,033(9)	-0,005(6)	0,001(6)	0,004(5)
O22	0,035(9)	0,029(7)	0,031(9)	-0,011(6)	0,003(7)	-0,005(6)
O23	0,011(7)	0,091(13)	0,036(10)	-0,032(9)	0,006(7)	-0,014(8)
O24	0,041(11)	0,021(7)	0,062(12)	0,011(7)	-0,001(9)	0,000(7)
O31	0,043(10)	0,032(8)	0,027(9)	0,005(6)	-0,002(7)	0,014(7)
O32	0,064(15)	0,055(12)	0,068(16)	0,017(10)	-0,040(12)	-0,005(10)

VI. Anhang

Tabelle 6.44: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]
(Fortsetzung)

O33	0,034(9)	0,049(10)	0,035(10)	-0,022(7)	0,004(8)	-0,009(7)
O34	0,053(13)	0,061(12)	0,068(14)	0,000(10)	0,043(11)	-0,011(10)

Tabelle 6.45: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in
 $\text{Tm}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	173,7(12)	Tm1 -	O1	233,7(13)
	O12	169,1(17)		O2	234,7(13)
	O13	168,6(18)		O3	231,5(13)
	O14	171,0(16)		O4	234,6(15)
Re2 -	O21	173,8(13)		O11	231,1(12)
	O22	172,9(15)		O21	235,8(13)
	O23	170,7(16)		O22	239,4(16)
	O24	169,1(15)		O31	230,0(14)
Re3 -	O31	171,9(14)			
	O32	168,3(19)			
	O33	172,0(15)			
	O34	170,5(16)			
O11-Re1-O12		109,0(8)	O21-Re2-O22		111,7(7)
O11-Re1-O13		110,1(9)	O21-Re2-O23		107,3(8)
O11-Re1-O14		110,4(8)	O21-Re2-O24		109,8(8)
O12-Re1-O13		109,5(11)	O22-Re2-O23		107,8(7)
O12-Re1-O14		110,5(10)	O22-Re2-O24		109,4(8)
O13-Re1-O14		107,1(9)	O23-Re2-O24		110,5(9)
O31-Re3-O32		109,9(9)			
O31-Re3-O33		109,8(8)			
O31-Re3-O34		111,4(9)			
O32-Re3-O33		107,7(10)			
O32-Re3-O34		109,9(11)			
O33-Re3-O34		108,8(9)			

Tabelle 6.46: Kristallographische Daten von $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=718,09(16) pm b=877,83(19) pm c=1207,6(3) pm $\alpha=74,02(3)^\circ$ $\beta=83,22(3)^\circ$ $\gamma=77,62(3)^\circ$
Molvolumen	216,6 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$2,86^\circ < 2\theta < 64,8^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-10 \leq k \leq 10$ $14 \leq l \leq 14$
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit	3 min
Detektorabstand	80 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	29,023 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	7186
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2629
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1669
R_{int}	0,1451
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,894
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0618; 0,1465
R1; wR2 (alle Daten)	0,0973; 0,1621

Tabelle 6.47: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für Nd(ReO₄)₃ · 4H₂O

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	U _{eq} ·10 ⁻¹ / pm ² a)
Nd1	2i	0,65066(17)	0,72769(15)	0,72889(10)	6,2(3)
Re1	2i	0,31916(16)	0,16698(14)	0,62126(9)	21,2(3)
Re2	2i	0,27668(17)	0,85340(16)	0,96185(10)	24,9(4)
Re3	2i	0,80864(16)	0,28696(15)	0,40803(10)	22,2(4)
O1	2i	0,817(4)	0,565(3)	0,893(2)	43(6)
O2	2i	0,747(4)	0,469(3)	0,7016(18)	35(6)
O3	2i	0,742(3)	0,928(4)	0,798(2)	46(7)
O4	2i	0,796(3)	0,605(3)	0,1122(18)	35(6)
O11	2i	0,436(4)	0,968(3)	0,672(2)	47(7)
O12	2i	0,338(3)	0,232(3)	0,4703(18)	28(5)
O13	2i	0,077(4)	0,190(4)	0,666(3)	69(10)
O14	2i	0,428(4)	0,280(3)	0,678(2)	47(6)
O21	2i	0,450(3)	0,725(3)	0,8985(19)	29(5)
O22	2i	0,298(4)	0,790(3)	0,112(2)	44(6)
O23	2i	0,309(5)	0,051(3)	0,910(3)	59(9)
O24	2i	0,056(4)	0,844(5)	0,931(3)	75(11)
O31	2i	0,635(3)	0,353(3)	0,302(2)	33(5)
O32	2i	0,789(4)	0,112(3)	0,502(2)	47(7)
O33	2i	0,036(3)	0,268(4)	0,336(2)	44(7)
O34	2i	0,790(4)	0,426(3)	0,483(2)	51(8)

a) $U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$

Tabelle 6.48: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [Å²]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Re1	0,0263(6)	0,0219(6)	0,0127(6)	-0,0065(4)	0,0037(4)	0,0011(5)
Re2	0,0238(6)	0,0332(7)	0,0176(6)	-0,0108(5)	0,0066(4)	-0,0039(5)
Re3	0,0192(6)	0,0296(7)	0,0190(6)	-0,0093(5)	0,0043(4)	-0,0059(5)
O1	0,042(14)	0,042(14)	0,041(15)	-0,009(11)	-0,022(11)	0,006(12)
O2	0,066(16)	0,021(11)	0,017(11)	-0,014(9)	-0,010(10)	0,012(11)
O3	0,033(13)	0,071(19)	0,052(16)	-0,034(14)	-0,011(12)	-0,020(13)
O4	0,035(12)	0,030(12)	0,023(12)	0,001(9)	-0,008(9)	0,020(10)
O11	0,073(18)	0,023(12)	0,033(14)	-0,006(10)	-0,004(12)	0,015(13)
O13	0,048(16)	0,08(2)	0,06(2)	-0,007(17)	0,018(15)	0,002(17)
O22	0,073(18)	0,037(13)	0,026(13)	0,000(10)	0,000(12)	-0,030(13)
O23	0,10(2)	0,031(14)	0,052(18)	-0,011(13)	0,027(16)	-0,033(16)
O24	0,025(13)	0,13(3)	0,07(2)	-0,05(2)	-0,008(13)	0,008(17)
O31	0,023(11)	0,025(11)	0,046(14)	0,000(10)	-0,004(10)	-0,004(9)
O32	0,047(14)	0,041(15)	0,034(14)	0,023(11)	-0,004(11)	-0,011(12)
O33	0,020(11)	0,08(2)	0,027(13)	0,001(13)	0,010(9)	-0,022(12)
O34	0,079(19)	0,046(15)	0,042(15)	-0,025(12)	-0,040(14)	-0,003(14)

VI. Anhang

Tabelle 6.49: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	174,2(21)	Nd1 -	O1	237,8(22)
	O12	175,1(21)		O2	232,7(19)
	O13	174,4(29)		O3	237,5(26)
	O14	169,7(29)			
				O11	231,3(21)
Re2 -	O21	174,6(21)		O12	232,7(21)
	O22	176,1(24)		O21	235,9(22)
	O23	173,4(25)		O31	241,1(23)
	O24	169,6(28)		O33	229,6(20)
Re3 -	O31	178,4(22)			
	O32	166,3(22)			
	O33	175,5(21)			
	O34	168,9(24)			
O11-Re1-O12		112,0(10)	O11-Re2-O12		108,0(11)
O11-Re1-O13		111,2(15)	O11-Re2-O13		110,5(12)
O11-Re1-O14		105,8(13)	O11-Re2-O14		110,0(14)
O12-Re1-O13		108,0(13)	O12-Re2-O13		109,9(14)
O12-Re1-O14		109,5(12)	O12-Re2-O14		109,6(15)
O13-Re1-O14		110,2(16)	O13-Re2-O14		108,5(18)
O31-Re3-O32		114,1(12)			
O31-Re3-O33		107,9(10)			
O31-Re3-O34		110,0(11)			
O32-Re3-O33		108,9(13)			
O32-Re3-O34		107,5(15)			
O33-Re3-O34		108,1(15)			

Tabelle 6.50: Kristallographische Daten von $\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=717,56(13) pm b=877,59(15) pm c=1206,1(2) pm $\alpha=73,826(14)^\circ$ $\beta=83,085(14)^\circ$ $\gamma=77,597(14)^\circ$
Molvolumen	215,82 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,81^\circ < 2\theta < 70,56^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ, 2^\circ$
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-10 \leq k \leq 10$ $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit	2 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	31,036 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	10209
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2800
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2196
R_{int}	0,0602
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,922
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0283; 0,0576
R1; wR2 (alle Daten)	0,0434; 0,0600

Tabelle 6.51: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Ho1	2i	0,65079(10)	0,72782(11)	0,72879(6)	16,8(2)
Re1	2i	0,31839(10)	0,16730(10)	0,62141(6)	21,5(2)
Re2	2i	0,72341(10)	0,14643(11)	0,03800(6)	25,2(2)
Re3	2i	0,19210(10)	0,71341(10)	0,59166(6)	22,4(2)
O1	2i	0,742(3)	0,932(3)	0,7906(17)	48(5)
O2	2i	0,820(2)	0,565(2)	0,8891(12)	28(3)
O3	2i	0,753(3)	0,468(2)	0,7019(12)	34(3)
O4	2i	0,793(3)	0,607(2)	0,1079(13)	41(4)
O11	2i	0,340(2)	0,231(2)	0,4716(13)	33(3)
O12	2i	0,430(2)	0,970(2)	0,6768(14)	33(3)
O13	2i	0,423(4)	0,280(3)	0,6813(14)	58(6)
O14	2i	0,086(3)	0,189(3)	0,6713(16)	61(6)
O21	2i	0,552(2)	0,271(2)	0,1036(12)	31(3)
O22	2i	0,938(3)	0,154(3)	0,0739(17)	57(6)
O23	2i	0,721(3)	0,210(3)	0,8924(14)	54(5)
O24	2i	0,690(3)	0,949(3)	0,0917(16)	50(5)
O31	2i	0,3653(19)	0,650(2)	0,6923(12)	30(3)
O32	2i	0,970(2)	0,730(3)	0,6646(15)	50(5)
O33	2i	0,218(3)	0,892(3)	0,4947(15)	58(6)
O34	2i	0,216(4)	0,576(3)	0,5124(15)	65(7)

a) $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}\text{aba}^*\text{b}^*\cos\gamma + 2U_{13}\text{aca}^*\text{c}^*\cos\beta + 2U_{23}\text{bcb}^*\text{c}^*\cos\alpha]$

Tabelle 6.52: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ho1	0,0127(4)	0,0217(5)	0,0156(4)	-0,0054(3)	0,0010(3)	-0,0027(3)
Re1	0,0232(4)	0,0224(4)	0,0155(3)	-0,0044(3)	0,0018(3)	0,0005(3)
Re2	0,0193(4)	0,0341(5)	0,0213(4)	-0,0087(3)	0,0046(3)	-0,0042(3)
Re3	0,0149(4)	0,0300(5)	0,0223(4)	-0,0067(3)	0,0017(3)	-0,0060(3)
O1	0,045(10)	0,059(14)	0,061(11)	-0,052(10)	-0,004(8)	-0,008(9)
O2	0,031(7)	0,038(10)	0,022(6)	-0,023(6)	0,000(5)	-0,001(6)
O3	0,057(10)	0,018(8)	0,027(7)	-0,009(6)	-0,007(7)	0,004(7)
O4	0,046(9)	0,042(11)	0,030(8)	-0,007(7)	-0,002(7)	0,001(8)
O11	0,034(8)	0,030(9)	0,029(7)	0,001(6)	0,005(6)	-0,007(7)
O12	0,026(7)	0,021(8)	0,049(9)	-0,008(7)	-0,003(6)	0,004(6)
O13	0,097(16)	0,055(14)	0,024(8)	0,001(8)	-0,017(9)	-0,028(12)
O14	0,045(10)	0,093(19)	0,038(9)	-0,032(11)	0,011(8)	0,013(10)
O21	0,034(8)	0,031(9)	0,024(6)	-0,010(6)	0,011(6)	-0,001(6)
O22	0,051(11)	0,087(18)	0,051(11)	-0,038(11)	-0,016(9)	-0,015(11)
O23	0,086(14)	0,048(13)	0,025(8)	-0,009(8)	0,020(8)	-0,021(11)
O24	0,061(11)	0,048(13)	0,041(9)	-0,015(9)	0,008(8)	-0,009(9)
O31	0,017(6)	0,041(10)	0,032(7)	-0,004(6)	-0,005(5)	-0,012(6)

VI. Anhang

Tabelle 6.52: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2] (Fortsetzung)

O32	0,015(7)	0,094(17)	0,040(9)	-0,015(9)	0,004(6)	-0,019(8)
O33	0,058(12)	0,063(15)	0,036(9)	0,022(9)	-0,010(8)	-0,017(11)
O34	0,099(17)	0,061(15)	0,029(9)	-0,028(9)	-0,022(10)	0,032(12)

Tabelle 6.53: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	172,2(9)	Ho1 -	O1	236,7(10)
	O12	173,5(8)		O2	235,4(8)
	O13	169,6(9)		O3	232,6(9)
	O14	168,6(8)			
Re2 -				O11	235,0(8)
	O21	173,4(8)		O12	232,6(8)
	O22	169,2(10)		O21	234,9(8)
	O23	171,3(9)		O31	240,3(7)
	O24	171,0(9)		O32	232,7(7)
Re3 -	O31	174,2(8)			
	O32	172,8(8)			
	O33	171,0(9)			
	O34	169,7(11)			
O11-Re1-O12		111,0(4)	O11-Re2-O12		109,4(6)
O11-Re1-O13		109,7(4)	O11-Re2-O13		110,3(5)
O11-Re1-O14		108,8(5)	O11-Re2-O14		109,4(4)
O12-Re1-O13		107,9(5)	O12-Re2-O13		108,4(6)
O12-Re1-O14		109,9(5)	O12-Re2-O14		109,9(6)
O13-Re1-O14		109,4(6)	O13-Re2-O14		109,3(5)
O31-Re3-O32		108,1(5)			
O31-Re3-O33		110,3(5)			
O31-Re3-O34		109,6(5)			
O32-Re3-O33		109,5(5)			
O32-Re3-O34		109,5(6)			
O33-Re3-O34		109,6(7)			

Tabelle 6.54: Kristallographische Daten von $\text{Er}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=716,3(1) pm b=877,1(4) pm c=1204,7(2) pm $\alpha=73,85(4)^\circ$ $\beta=83,19(2)^\circ$ $\gamma=77,61(2)^\circ$
Molvolumen	106,71 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,3^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 11$ $0 \leq l \leq 13$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	30,177 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	3158
Symmetrieunabhängige Reflexe,	3158
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2477
R_{int}	0,0559
Strukturbestimmung	SHELXS86 und SHELXL93
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,893
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0374; 0,0914
R1; wR2 (alle Daten)	0,0490; 0,0950

Tabelle 6.55: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Er}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Re3	2i	0,31918(7)	0,16698(5)	0,62111(3)	19,49(15)
Re2	2i	0,72335(7)	0,14666(6)	0,03813(4)	22,88(15)
Er1	2i	0,65055(7)	0,72762(5)	0,72893(4)	15,12(15)
Re1	2i	0,19148(7)	0,71296(5)	0,59201(4)	20,29(15)
O31	2i	0,4298(15)	0,9663(11)	0,6702(8)	33(2)
O11	2i	0,2193(18)	0,8921(15)	0,4984(10)	51(3)
O32	2i	0,4235(23)	0,2813(12)	0,6796(9)	56(4)
O33	2i	0,3424(14)	0,2301(10)	0,4697(7)	26(2)
O1	2i	0,8228(14)	0,5644(11)	0,8888(7)	32(2)
O12	2i	0,3648(14)	0,6531(11)	0,6938(8)	30(2)
O21	2i	0,5481(16)	0,2729(12)	0,1044(8)	39(3)
O22	2i	0,6850(18)	0,9518(12)	0,0867(9)	44(3)
O2	2i	0,7488(17)	0,4719(10)	0,7028(8)	36(3)
O23	2i	0,7100(19)	0,2069(12)	0,8893(8)	44(3)
O3	2i	0,7477(18)	0,9262(12)	0,7910(10)	45(3)
O34	2i	0,0847(17)	0,1862(15)	0,6677(10)	54(4)
O4	2i	0,2034(16)	0,3970(13)	0,8897(9)	41(3)
O13	2i	0,9671(17)	0,7327(15)	0,6632(9)	50(3)
O14	2i	0,2181(23)	0,5735(16)	0,5170(11)	66(4)
O24	2i	0,9422(19)	0,1549(19)	0,0719(13)	69(4)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}\text{aba}^*\text{b}^*\cos\gamma + 2U_{13}\text{aca}^*\text{c}^*\cos\beta + 2U_{23}\text{bcb}^*\text{c}^*\cos\alpha]$

Tabelle 6.56: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Re3	0,0254(3)	0,0154(2)	0,0157(2)	-0,00318(15)	-0,0020(2)	-0,0004(2)
Re2	0,0218(3)	0,0260(3)	0,0213(2)	-0,0075(2)	0,0011(2)	-0,0051(2)
Er1	0,0149(3)	0,0150(2)	0,0161(2)	-0,0041(2)	-0,0026(2)	-0,0033(2)
Re1	0,0172(3)	0,0228(2)	0,0220(2)	-0,0054(2)	-0,0018(2)	-0,0066(2)
O31	0,033(6)	0,031(5)	0,035(5)	-0,007(4)	-0,005(4)	-0,004(4)
O11	0,047(7)	0,051(7)	0,051(6)	0,012(5)	-0,022(5)	-0,022(6)
O32	0,114(12)	0,027(5)	0,032(5)	-0,007(4)	-0,023(6)	-0,018(6)
O33	0,033(5)	0,021(4)	0,022(4)	-0,001(3)	-0,003(3)	-0,006(4)
O1	0,033(6)	0,035(5)	0,025(4)	-0,009(4)	-0,008(4)	0,009(4)
O12	0,022(5)	0,036(5)	0,031(4)	-0,003(4)	0,000(4)	-0,009(4)
O21	0,044(6)	0,036(5)	0,025(4)	0,002(4)	0,002(4)	0,001(5)
O22	0,053(7)	0,033(5)	0,040(5)	-0,007(4)	0,009(5)	-0,004(5)
O2	0,061(7)	0,018(4)	0,027(4)	-0,008(3)	-0,009(4)	0,003(4)
O23	0,074(9)	0,035(5)	0,026(5)	-0,009(4)	0,006(5)	-0,025(6)
O3	0,058(8)	0,033(5)	0,054(6)	-0,020(5)	-0,023(6)	-0,009(5)
O34	0,036(6)	0,062(7)	0,045(6)	-0,003(5)	0,008(5)	0,014(6)
O4	0,034(6)	0,041(6)	0,044(6)	-0,010(4)	-0,002(5)	-0,001(5)

VI. Anhang

Tabelle 6.56: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2] (Fortsetzung)

O13	0,028(6)	0,077(8)	0,043(6)	-0,011(5)	-0,006(4)	-0,009(6)
O14	0,091(12)	0,057(8)	0,047(7)	-0,018(6)	-0,030(7)	0,012(7)
O24	0,032(7)	0,089(10)	0,091(10)	-0,039(8)	-0,012(7)	0,001(7)

Tabelle 6.57: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Er}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	168,9(9)	Er1 -	O1	236,0(9)
	O12	173,5(8)		O2	230,8(8)
	O13	172,5(11)		O3	233,7(10)
	O14	167,2(11)			
Re2 -	O21	175,0(9)		O12	239,8(9)
	O22	170,8(9)		O13	232,1(11)
	O23	172,4(9)		O21	232,1(9)
	O24	168,5(12)		O31	232,5(8)
Re3 -	O31	173,4(8)		O33	231,0(8)
	O32	169,6(11)			
	O33	175,5(7)			
	O34	168,8(11)			
O11-Re1-O12		109,6(5)	O21-Re2-O22		109,0(5)
O11-Re1-O13		109,8(6)	O21-Re2-O23		110,7(4)
O11-Re1-O14		108,7(6)	O21-Re2-O24		109,1(6)
O12-Re1-O13		108,8(4)	O22-Re2-O23		108,2(5)
O12-Re1-O14		109,0(5)	O22-Re2-O24		109,6(6)
O13-Re1-O14		110,8(7)	O23-Re2-O24		109,9(6)
O31-Re3-O32		108,5(5)			
O31-Re3-O33		110,6(4)			
O31-Re3-O34		108,7(5)			
O32-Re3-O33		109,7(5)			
O32-Re3-O34		108,9(7)			
O33-Re3-O34		110,2(5)			

Tabelle 6.58: Kristallographische Daten von $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=713,76(14) pm b=874,22(17) pm c=1199,6(3) pm $\alpha=73,875(16)^\circ$ $\beta=83,210(16)^\circ$ $\gamma=77,429(16)^\circ$
Molvolumen	212,67 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$2,86^\circ < 2\theta < 64,8^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ, 2^\circ$
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-10 \leq k \leq 10$ $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit	3 min
Detektorabstand	80 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	16,262 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	8612
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2759
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2164
R_{int}	0,0617
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,851
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0228; 0,0364
R1; wR2 (alle Daten)	0,0354; 0,0378

Tabelle 6.59: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Yb1	2i	0,65044(4)	0,22775(4)	0,22885(3)	14,31(9)
Re1	2i	0,32088(4)	0,66646(3)	0,12050(3)	18,49(10)
Re2	2i	0,72268(5)	0,64695(4)	0,53846(3)	21,71(10)
Re3	2i	0,80915(4)	0,78738(4)	0,90780(3)	19,34(10)
O1	2i	0,8200(9)	0,0676(7)	0,3873(6)	33,3(16)
O2	2i	0,7505(9)	0,9718(6)	0,2027(6)	30,6(16)
O3	2i	0,7437(10)	0,4262(7)	0,2926(8)	40,5(19)
O4	2i	0,7936(9)	0,1019(8)	0,6112(6)	34,8(16)
O11	2i	0,3450(9)	0,7284(6)	0,9694(6)	28,4(14)
O12	2i	0,4291(9)	0,4650(6)	0,1708(6)	28,3(15)
O13	2i	0,4317(13)	0,7787(8)	0,1778(7)	49(2)
O14	2i	0,0849(10)	0,6872(9)	0,1667(8)	55(2)
O21	2i	0,5496(9)	0,7718(7)	0,6057(6)	30,6(16)
O22	2i	0,7075(12)	0,7089(8)	0,3921(7)	43,8(19)
O23	2i	0,6853(11)	0,4531(8)	0,5866(7)	45(2)
O24	2i	0,9435(10)	0,6552(11)	0,5725(9)	61(3)
O31	2i	0,6360(8)	0,8473(7)	0,8047(6)	25,7(14)
O32	2i	0,0340(9)	0,7667(9)	0,8371(8)	48(2)
O33	2i	0,7827(14)	0,9288(9)	0,9821(8)	63(3)
O34	2i	0,7844(11)	0,6070(8)	0,0038(8)	49(2)

$$\text{a)} \quad U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}\text{aba}^*\text{b}^*\cos\gamma + 2U_{13}\text{aca}^*\text{c}^*\cos\beta + 2U_{23}\text{bcb}^*\text{c}^*\cos\alpha]$$

Tabelle 6.60: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Yb1	0,01293(15)	0,01471(15)	0,0144(2)	-0,00369(13)	-0,00235(13)	-0,00007(12)
Re1	0,02243(16)	0,01515(15)	0,01434(19)	-0,00304(13)	-0,00177(14)	0,00315(12)
Re2	0,01883(16)	0,02626(17)	0,0191(2)	-0,00730(14)	0,00120(14)	-0,00191(13)
Re3	0,01459(15)	0,02259(16)	0,0204(2)	-0,00514(14)	-0,00160(13)	-0,00309(12)
O1	0,030(3)	0,033(3)	0,032(4)	-0,008(3)	-0,020(3)	0,013(3)
O2	0,051(4)	0,014(2)	0,026(4)	-0,007(3)	-0,009(3)	0,001(3)
O3	0,043(4)	0,029(3)	0,060(6)	-0,022(4)	-0,017(4)	-0,009(3)
O4	0,034(3)	0,039(3)	0,028(4)	-0,012(3)	-0,004(3)	0,004(3)
O11	0,040(3)	0,024(3)	0,015(4)	0,004(3)	0,001(3)	-0,006(3)
O12	0,035(3)	0,017(2)	0,030(4)	-0,003(3)	-0,008(3)	0,002(2)
O13	0,082(6)	0,032(3)	0,038(5)	-0,005(3)	-0,024(4)	-0,019(4)
O14	0,030(3)	0,058(4)	0,057(6)	-0,009(4)	0,007(4)	0,017(3)
O21	0,038(3)	0,026(3)	0,021(4)	-0,004(3)	0,008(3)	0,003(3)
O22	0,077(5)	0,031(3)	0,022(4)	-0,007(3)	0,010(4)	-0,014(3)
O23	0,059(5)	0,029(3)	0,041(5)	-0,008(3)	0,003(4)	0,000(3)
O24	0,031(4)	0,086(6)	0,076(8)	-0,040(6)	-0,011(4)	-0,005(4)
O31	0,021(3)	0,033(3)	0,022(4)	-0,001(3)	-0,003(3)	-0,012(2)

VI. Anhang

Tabelle 6.60: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]
(Fortsetzung)

O32	0,014(3)	0,065(5)	0,060(6)	-0,005(4)	-0,006(3)	-0,013(3)
O33	0,099(7)	0,046(4)	0,040(5)	-0,027(4)	-0,026(5)	0,024(4)
O34	0,044(4)	0,036(3)	0,058(6)	0,016(4)	-0,026(4)	-0,015(3)

Tabelle 6.61: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in
 $\text{Yb}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	174,0(6)	Yb1 -	O1	231,6(6)
	O12	172,8(5)		O2	229,2(5)
	O13	170,3(7)		O3	232,3(6)
	O14	169,6(7)			
Re2 -				O11	229,8(6)
	O21	174,1(5)		O12	230,5(5)
	O22	169,6(8)		O21	230,4(6)
	O23	170,1(7)		O31	238,7(6)
	O24	169,5(8)		O32	230,3(6)
Re3 -	O31	174,6(6)			
	O32	172,1(7)			
	O33	168,1(7)			
	O34	170,5(7)			
O11-Re1-O12		110,7(3)	O11-Re2-O12		110,3(3)
O11-Re1-O13		109,6(4)	O11-Re2-O13		109,2(3)
O11-Re1-O14		110,2(4)	O11-Re2-O14		108,8(4)
O12-Re1-O13		107,6(3)	O12-Re2-O13		108,8(4)
O12-Re1-O14		108,2(3)	O12-Re2-O14		109,8(5)
O13-Re1-O14		110,2(4)	O13-Re2-O14		109,7(4)
O31-Re3-O32		108,8(4)			
O31-Re3-O33		109,3(3)			
O31-Re3-O34		110,8(3)			
O32-Re3-O33		110,0(4)			
O32-Re3-O34		109,2(4)			
O33-Re3-O34		108,5(5)			

Tabelle 6.62: Kristallographische Daten von $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=712,17(16) pm b=874,35(18) pm c=1198,2(3) pm $\alpha=73,980(17)^\circ$ $\beta=83,214(18)^\circ$ $\gamma=77,392(17)^\circ$
Molvolumen	212,04 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$2,86^\circ < 2\theta < 64,8^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ, 2^\circ$
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-10 \leq k \leq 10$ $14 \leq l \leq 14$
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit	3 min
Detektorabstand	80 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	16,496 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	9924
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2751
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1692
R_{int}	0,1899
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,222
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0708; 0,1720
R1; wR2 (alle Daten)	0,1116; 0,1797

Tabelle 6.63: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Lu1	2i	0,8497(2)	0,27213(18)	0,77117(14)	14,4(4)
Re1	2i	0,1790(2)	0,83355(18)	0,87967(14)	18,0(4)
Re2	2i	0,7775(2)	0,8529(2)	0,46119(14)	21,1(4)
Re3	2i	0,3095(2)	0,28760(19)	0,90772(14)	19,5(4)
O1	2i	0,761(5)	0,077(4)	0,704(3)	38(8)
O2	2i	0,758(4)	0,526(3)	0,796(3)	27(7)
O3	2i	0,680(4)	0,437(4)	0,616(2)	26(7)
O4	2i	0,294(5)	0,606(6)	0,615(3)	50(11)
O11	2i	0,156(5)	0,770(4)	0,029(3)	35(8)
O12	2i	0,073(5)	0,038(4)	0,829(3)	32(7)
O13	2i	0,082(6)	0,712(4)	0,821(3)	41(9)
O14	2i	0,418(5)	0,807(5)	0,837(4)	76(17)
O21	2i	0,950(4)	0,725(4)	0,397(3)	27(7)
O22	2i	0,814(8)	0,048(5)	0,410(4)	84(17)
O23	2i	0,789(6)	0,790(4)	0,606(3)	46(9)
O24	2i	0,549(5)	0,844(6)	0,427(5)	77(16)
O31	2i	0,140(4)	0,342(4)	0,806(2)	23(6)
O32	2i	0,531(3)	0,268(4)	0,837(2)	20(6)
O33	2i	0,293(4)	0,114(4)	0,001(3)	28(7)
O34	2i	0,301(7)	0,394(15)	0,984(3)	200(6)

a) $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}\text{aba}^*\text{b}^*\cos\gamma + 2U_{13}\text{aca}^*\text{c}^*\cos\beta + 2U_{23}\text{bcb}^*\text{c}^*\cos\alpha]$

Tabelle 6.64: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Lu1	0,0131(8)	0,0105(7)	0,0199(8)	-0,0042(6)	-0,0007(6)	-0,0025(6)
Re1	0,0215(8)	0,0097(7)	0,0195(8)	-0,0034(6)	-0,0002(6)	0,0026(6)
Re2	0,0184(8)	0,0212(8)	0,0234(8)	-0,0072(7)	0,0016(6)	-0,0029(7)
Re3	0,0153(8)	0,0188(8)	0,0249(9)	-0,0053(7)	0,0001(6)	-0,0056(6)
O1	0,05(2)	0,035(18)	0,05(2)	-0,035(17)	-0,015(16)	-0,006(16)
O2	0,023(15)	0,016(13)	0,039(17)	-0,010(13)	0,000(13)	0,007(12)
O3	0,007(12)	0,032(16)	0,022(14)	0,005(13)	-0,005(10)	0,016(12)
O4	0,04(2)	0,08(3)	0,021(16)	-0,010(19)	-0,007(14)	-0,01(2)
O11	0,044(19)	0,017(14)	0,032(17)	0,012(14)	-0,007(14)	-0,003(14)
O12	0,036(18)	0,029(16)	0,031(16)	-0,002(14)	-0,012(14)	-0,005(15)
O13	0,07(2)	0,035(18)	0,024(17)	-0,009(16)	-0,002(16)	-0,020(18)
O14	0,023(18)	0,05(3)	0,11(4)	0,04(3)	0,03(2)	0,001(19)
O21	0,015(14)	0,033(16)	0,031(16)	-0,016(14)	0,005(12)	0,006(13)
O22	0,10(4)	0,03(2)	0,08(4)	0,00(2)	0,02(3)	0,03(2)
O23	0,08(3)	0,025(16)	0,036(19)	0,010(15)	-0,016(18)	-0,023(18)
O24	0,010(17)	0,10(4)	0,15(5)	-0,09(4)	-0,01(2)	0,01(2)
O31	0,026(15)	0,025(14)	0,024(15)	-0,013(13)	-0,012(12)	-0,004(13)

VI. Anhang

Tabelle 6.64: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2] (Fortsetzung)

O32	0,008(12)	0,032(15)	0,019(13)	0,000(12)	-0,003(10)	-0,007(12)
O33	0,028(16)	0,022(14)	0,024(15)	0,003(13)	-0,005(12)	0,004(13)
O34	0,07(3)	0,52(17)	0,006(18)	-0,06(5)	-0,029(19)	-0,04(6)

Tabelle 6.65: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	171,8(26)	Lu1 -	O1	233,6(28)
	O12	175,2(26)		O2	227,8(30)
	O13	173,4(31)		O3	231,0(27)
	O14	170,8(29)			
Re2 -				O11	231,3(27)
	O21	173,6(30)		O12	228,5(27)
	O22	168,0(33)		O21	233,2(29)
	O23	168,2(29)		O31	241,3(24)
	O24	174,1(32)		O32	232,0(28)
Re3 -	O31	170,5(28)			
	O32	169,6(24)			
	O33	164,8(28)			
	O34	171,4(43)			
O11-Re1-O12		112,1(13)	O11-Re2-O12		111,6(17)
O11-Re1-O13		109,5(14)	O11-Re2-O13		109,1(15)
O11-Re1-O14		107,5(18)	O11-Re2-O14		108,1(17)
O12-Re1-O13		111,1(14)	O12-Re2-O13		109,0(19)
O12-Re1-O14		107,9(14)	O12-Re2-O14		110,4(22)
O13-Re1-O14		108,6(21)	O13-Re2-O14		108,4(20)
O31-Re3-O32		108,7(14)			
O31-Re3-O33		112,3(14)			
O31-Re3-O34		111,8(17)			
O32-Re3-O33		108,2(14)			
O32-Re3-O34		107,5(20)			
O33-Re3-O34		108,1(20)			

Tabelle 6.66: Kristallographische Daten von $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=760,6(1) pm b=1385,1(2) pm c=1295,1(2) pm $\beta=102,687(2)^\circ$
Molvolumen	201,70 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,3^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-17 \leq k \leq 16$ $-15 \leq l \leq 15$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	6 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	7,602 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	10440
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2523
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1858
R_{int}	0,0704
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,854
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0269; 0,0466
R1; wR2 (alle Daten)	0,0458; 0,0500

Tabelle 6.67: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
La1	4e	0,68266(9)	0,13779(4)	0,82562(4)	12,99(14)
Re1	4e	0,19987(6)	0,01081(3)	0,88077(3)	15,99(12)
Re2	4e	0,68630(7)	0,83967(3)	0,80339(4)	20,20(13)
Re3	4e	0,71908(7)	0,94105(3)	0,44092(4)	23,11(13)
O1	4e	0,8955(12)	0,2776(6)	0,8914(7)	37(2)
O2	4e	0,5887(13)	0,2311(6)	0,9774(7)	41(2)
O3	4e	0,8153(12)	0,1788(6)	0,6659(6)	33(2)
O11	4e	0,3931(11)	0,0711(6)	0,8661(6)	32(2)
O12	4e	0,0147(11)	0,0875(6)	0,8584(6)	28,6(19)
O13	4e	0,2293(13)	0,9607(6)	0,0053(6)	36(2)
O14	4e	0,1593(15)	0,9205(7)	0,7919(7)	50(3)
O21	4e	0,6997(12)	0,9626(5)	0,7760(6)	31(2)
O22	4e	0,4815(13)	0,7930(6)	0,7409(8)	43(2)
O23	4e	0,7061(17)	0,8284(7)	0,9367(8)	56(3)
O24	4e	0,8508(15)	0,7757(7)	0,7665(9)	54(3)
O31	4e	0,5472(12)	0,8929(6)	0,3437(6)	33(2)
O32	4e	0,7420(15)	0,8758(7)	0,5548(6)	47(3)
O33	4e	0,6778(16)	0,0579(7)	0,4647(8)	57(3)
O34	4e	0,9152(15)	0,9343(9)	0,3984(8)	64(3)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{33} + 1/\sin^2\gamma(U_{11} + U_{22} + 2U_{12}\cos\gamma)]$

Tabelle 6.68: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La1	0,0105(4)	0,0106(3)	0,0176(3)	0,0007(2)	0,0025(2)	0,0001(2)
Re1	0,0114(2)	0,0169(2)	0,0196(2)	0,00196(17)	0,00329(16)	0,00067(18)
Re2	0,0194(3)	0,0138(2)	0,0265(2)	-0,00211(17)	0,00307(18)	-0,00308(18)
Re3	0,0200(3)	0,0232(2)	0,0236(2)	-0,00494(19)	-0,00084(18)	-0,0008(2)
O1	0,011(5)	0,024(4)	0,070(6)	-0,008(4)	-0,003(4)	-0,009(4)
O2	0,043(7)	0,033(5)	0,053(6)	-0,023(4)	0,024(5)	-0,002(4)
O3	0,020(5)	0,048(5)	0,030(4)	-0,001(4)	0,004(4)	0,008(4)
O11	0,017(5)	0,045(5)	0,037(5)	0,004(4)	0,015(4)	-0,004(4)
O12	0,012(5)	0,034(5)	0,038(4)	0,005(4)	0,002(3)	0,011(3)
O13	0,042(6)	0,039(5)	0,025(4)	0,012(4)	0,004(4)	0,004(4)
O14	0,062(8)	0,041(6)	0,046(6)	-0,026(4)	0,012(5)	-0,005(5)
O21	0,036(6)	0,013(4)	0,044(5)	-0,002(3)	0,011(4)	-0,002(4)
O22	0,023(6)	0,028(5)	0,068(6)	0,003(4)	-0,012(4)	-0,017(4)
O23	0,089(9)	0,037(5)	0,045(6)	-0,009(5)	0,020(6)	-0,034(6)
O24	0,048(8)	0,035(5)	0,089(8)	0,008(5)	0,037(6)	0,017(5)
O31	0,034(6)	0,036(5)	0,022(4)	-0,008(3)	-0,006(4)	-0,009(4)
O32	0,057(8)	0,060(6)	0,018(4)	0,003(4)	-0,005(4)	0,003(5)
O33	0,071(9)	0,028(5)	0,065(7)	-0,029(5)	-0,004(6)	0,000(5)
O34	0,033(7)	0,098(9)	0,066(7)	-0,028(6)	0,024(6)	-0,014(6)

VI. Anhang

Tabelle 6.69: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	173,6(8)	La1 -	O1	254,7(8)
	O12	173,6(8)		O2	258,1(7)
	O13	172,5(7)		O3	255,7(8)
	O14	168,2(8)			
				O11	254,6(8)
Re2 -	O21	174,7(7)		O12	256,3(8)
	O22	171,6(8)		O13	254,1(8)
	O23	170,7(9)		O21	252,0(7)
	O24	168,5(9)		O22	253,9(8)
				O31	252,2(8)
Re3 -	O31	173,7(8)			
	O32	170,5(8)			
	O33	168,9(9)			
	O34	170,2(9)			
O11-Re1-O12		111,2(4)	O21-Re2-O22		111,0(4)
O11-Re1-O13		110,8(4)	O21-Re2-O23		107,3(4)
O11-Re1-O14		108,3(4)	O21-Re2-O24		112,0(4)
O12-Re1-O13		109,6(4)	O22-Re2-O23		108,1(5)
O12-Re1-O14		108,7(5)	O22-Re2-O24		108,7(5)
O13-Re1-O14		107,8(5)	O23-Re2-O24		109,3(6)
O31-Re3-O32		109,9(4)			
O31-Re3-O33		111,0(5)			
O31-Re3-O34		108,5(5)			
O32-Re3-O33		109,7(5)			
O32-Re3-O34		108,6(6)			
O33-Re3-O34		108,8(6)			

Tabelle 6.70: Kristallographische Daten von $\text{Ce}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=758,24(8) pm b=1377,29(12) pm c=1291,48(13) pm $\beta=102,784(8)^\circ$
Molvolumen	203,12 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 21/c
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$5,5^\circ < 2\theta < 52,0^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-16 \leq k \leq 16$ $-15 \leq l \leq 15$
Anzahl der Bilder	360
Belichtungszeit	2 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	7,442 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	27068
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2583
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2182
R_{int}	0,0925
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,942
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0205; 0,0353
R1; wR2 (alle Daten)	0,0294; 0,0365

Tabelle 6.71: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Ce}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Ce1	4e	0,31785(5)	0,63751(3)	0,67411(3)	12,18(9)
Re1	4e	0,20028(3)	0,01063(2)	0,88145(2)	15,33(8)
Re2	4e	0,68539(4)	0,83974(2)	0,80295(2)	18,54(8)
Re3	4e	0,71913(4)	0,94118(2)	0,44046(2)	22,18(9)
O1	4e	0,1062(7)	0,7762(4)	0,6102(5)	35,8(14)
O2	4e	0,1871(7)	0,6788(5)	0,8315(5)	32,4(13)
O3	4e	0,4087(8)	0,7296(5)	0,5247(6)	44(2)
O11	4e	0,1603(9)	0,9188(5)	0,7923(5)	49(2)
O12	4e	0,3921(7)	0,0720(5)	0,8665(5)	34,8(14)
O13	4e	0,0157(7)	0,0874(4)	0,8590(5)	28,9(12)
O14	4e	0,2306(8)	0,9603(5)	0,0058(5)	36,9(14)
O21	4e	0,8497(9)	0,7740(5)	0,7668(7)	54(2)
O22	4e	0,7007(7)	0,9621(4)	0,7754(5)	27,6(12)
O23	4e	0,4782(8)	0,7925(5)	0,7401(6)	46(2)
O24	4e	0,7104(12)	0,8268(5)	0,9369(5)	57(2)
O31	4e	0,6737(10)	0,0590(5)	0,4659(6)	53(2)
O32	4e	0,5468(8)	0,8924(5)	0,3427(4)	36,4(14)
O33	4e	0,9157(8)	0,9347(7)	0,3975(6)	63(2)
O34	4e	0,7408(10)	0,8739(6)	0,5538(5)	51(2)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{22} + 1/\sin^2\gamma(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$

Tabelle 6.72: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0,0089(2)	0,0117(2)	0,0158(2)	-0,00095(14)	0,00249(14)	-0,00017(13)
Re1	0,00968(11)	0,0187(2)	0,01763(14)	0,00154(11)	0,00298(10)	0,00070(10)
Re2	0,01666(14)	0,01445(15)	0,02372(15)	-0,00197(11)	0,00277(11)	-0,00297(11)
Re3	0,01752(14)	0,0251(2)	0,02160(15)	-0,00493(13)	-0,00075(11)	-0,00086(12)
O1	0,025(3)	0,027(3)	0,054(4)	0,006(3)	0,006(3)	0,006(2)
O2	0,021(3)	0,051(4)	0,027(3)	-0,004(3)	0,008(2)	0,002(3)
O3	0,038(3)	0,040(4)	0,060(4)	0,021(3)	0,025(3)	0,005(3)
O11	0,055(4)	0,047(4)	0,041(4)	-0,019(3)	0,003(3)	-0,003(3)
O12	0,018(2)	0,054(4)	0,035(3)	0,001(3)	0,012(2)	-0,009(3)
O13	0,018(2)	0,030(3)	0,040(3)	0,005(3)	0,008(2)	0,002(2)
O14	0,038(3)	0,042(4)	0,030(3)	0,011(3)	0,006(3)	0,009(3)
O21	0,045(4)	0,026(4)	0,096(6)	0,013(4)	0,028(4)	0,017(3)
O22	0,032(3)	0,016(3)	0,036(3)	-0,002(2)	0,007(2)	-0,008(2)
O23	0,027(3)	0,029(4)	0,075(5)	0,001(3)	-0,006(3)	-0,013(3)
O24	0,101(6)	0,038(4)	0,031(3)	0,001(3)	0,011(4)	-0,026(4)
O31	0,057(4)	0,033(4)	0,064(5)	-0,009(4)	0,005(4)	0,007(3)
O32	0,030(3)	0,048(4)	0,026(3)	-0,004(3)	-0,004(2)	-0,003(3)
O33	0,026(3)	0,105(7)	0,061(5)	-0,023(5)	0,015(3)	-0,010(4)
O34	0,063(5)	0,057(5)	0,026(3)	0,008(3)	-0,003(3)	0,008(4)

VI. Anhang

Tabelle 6.73: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Ce}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	169,2(7)	Ce1 -	O1	251,4(6)
	O12	172,9(5)		O2	251,6(5)
	O13	172,6(5)		O3	252,9(6)
	O14	171,7(6)			
				O12	253,7(5)
Re2 -	O21	168,7(6)		O13	256,5(5)
	O22	173,2(5)		O14	251,8(6)
	O23	172,8(6)		O22	251,4(5)
	O24	170,8(7)		O23	251,1(6)
				O32	250,0(5)
Re3 -	O31	170,6(7)			
	O32	170,4(6)			
	O33	170,9(6)			
	O34	173,9(7)			
O11-Re1-O12		108,5(3)	O21-Re2-O22		112,2(3)
O11-Re1-O13		109,0(3)	O21-Re2-O23		108,5(4)
O11-Re1-O14		107,5(3)	O21-Re2-O24		107,5(4)
O12-Re1-O13		110,6(3)	O22-Re2-O23		111,4(3)
O12-Re1-O14		111,0(3)	O22-Re2-O24		108,1(3)
O13-Re1-O14		109,8(3)	O23-Re2-O24		108,8(4)
O31-Re3-O32		110,8(3)			
O31-Re3-O33		109,9(4)			
O31-Re3-O34		109,6(4)			
O32-Re3-O33		108,3(3)			
O32-Re3-O34		109,0(3)			
O33-Re3-O34		108,9(4)			

Tabelle 6.74: Kristallographische Daten von $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=774,29(14) pm b=801,69(15) pm c=2091,1(5) pm $\alpha=93,164(16)^\circ$ $\beta=92,188(16)^\circ$ $\gamma=97,448(15)^\circ$
Molvolumen	194,68 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$5,14^\circ < 2\theta < 50,0^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ, 2^\circ$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 8$ $-9 \leq k \leq 9$ $-24 \leq l \leq 24$
Anzahl der Bilder	270
Belichtungszeit	2,5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	7,194 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	15679
Symmetrieunabhängige Reflexe,	4491
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2992
R_{int}	0,0884
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,829
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0340; 0,0675
R1; wR2 (alle Daten)	0,0544; 0,0601

Tabelle 6.75: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Sc1	2i	0,9283(4)	0,5964(3)	0,36133(15)	20,4(6)
Sc2	2i	0,4427(4)	0,9050(3)	0,13343(14)	19,9(6)
Re1	2i	0,89013(8)	0,91731(6)	0,23314(3)	22,15(15)
Re2	2i	0,15029(8)	0,21711(6)	0,06536(3)	25,17(16)
Re3	2i	0,62346(8)	0,92128(7)	0,39774(3)	23,98(16)
Re4	2i	0,32403(8)	0,57670(7)	0,25976(3)	22,68(16)
Re5	2i	0,21614(8)	0,26374(7)	0,41203(3)	25,95(17)
Re6	2i	0,67023(8)	0,52291(6)	0,10546(3)	25,46(16)
O101	2i	0,7532(15)	0,4578(12)	0,4242(6)	37(3)
O102	2i	0,8290(15)	0,4093(11)	0,2880(6)	34(3)
O103	2i	0,0955(14)	0,7423(12)	0,4349(6)	34(3)
O201	2i	0,4361(15)	0,0820(12)	0,2152(6)	37(3)
O202	2i	0,2300(13)	0,7641(11)	0,0756(5)	27(3)
O203	2i	0,6109(14)	0,0256(11)	0,0657(6)	31(3)
O11	2i	0,0667(16)	0,9058(14)	0,1880(7)	50(3)
O12	2i	0,7077(13)	0,9183(12)	0,1851(5)	28(2)
O13	2i	0,8698(14)	0,7483(11)	0,2811(6)	32(3)
O14	2i	0,9277(16)	0,0956(12)	0,2794(7)	46(3)
O21	2i	0,2965(14)	0,0971(11)	0,0998(6)	34(3)
O22	2i	0,2333(16)	0,4230(11)	0,0698(7)	49(4)
O23	2i	0,1132(19)	0,1539(15)	0,9854(6)	51(3)
O24	2i	0,9594(14)	0,1897(13)	0,1027(7)	41(3)
O31	2i	0,7113(16)	0,1101(12)	0,4329(6)	43(3)
O32	2i	0,5662(19)	0,9435(15)	0,3199(7)	58(4)
O33	2i	0,7735(14)	0,7782(11)	0,3997(5)	26(2)
O34	2i	0,4457(15)	0,8463(15)	0,4362(7)	49(3)
O41	2i	0,3736(14)	0,7233(11)	0,2034(6)	30(3)
O42	2i	0,2450(16)	0,3853(12)	0,2232(5)	36(3)
O43	2i	0,1678(15)	0,6440(12)	0,3091(6)	35(3)
O44	2i	0,4991(15)	0,5532(14)	0,3067(5)	37(3)
O51	2i	0,3047(19)	0,1748(16)	0,3523(6)	59(4)
O52	2i	0,0721(14)	0,3928(12)	0,3858(6)	34(3)
O53	2i	0,1160(19)	0,1113(15)	0,4544(7)	58(4)
O54	2i	0,3809(17)	0,3794(16)	0,4591(7)	56(4)
O61	2i	0,5550(13)	0,6911(11)	0,0911(5)	26(2)
O62	2i	0,6238(17)	0,3655(12)	0,0498(6)	41(3)
O63	2i	0,8865(16)	0,5910(15)	0,1099(10)	75(5)
O64	2i	0,6174(15)	0,4466(13)	0,1781(6)	38(3)

a) $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}\text{aba}^*\text{b}^*\cos\gamma + 2U_{13}\text{aca}^*\text{c}^*\cos\beta + 2U_{23}\text{bcb}^*\text{c}^*\cos\alpha]$

Tabelle 6.76: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sc1	0.0210(15)	0.0153(11)	0.0262(17)	0.0038(11)	0.0034(13)	0.0052(10)
Sc2	0.0213(14)	0.0145(11)	0.0245(17)	0.0035(11)	-0.0002(13)	0.0039(10)
Re1	0.0209(3)	0.0175(3)	0.0283(4)	0.0039(2)	-0.0029(3)	0.0037(2)
Re2	0.0206(3)	0.0189(3)	0.0374(4)	0.0086(3)	0.0003(3)	0.0052(2)
Re3	0.0235(3)	0.0237(3)	0.0265(4)	0.0003(2)	0.0021(3)	0.0103(2)
Re4	0.0217(3)	0.0219(3)	0.0259(4)	0.0074(2)	0.0048(3)	0.0048(2)
Re5	0.0260(4)	0.0265(3)	0.0282(4)	0.0051(3)	0.0014(3)	0.0125(2)
Re6	0.0263(3)	0.0188(3)	0.0328(4)	0.0035(3)	0.0040(3)	0.0073(2)
O101	0.045(7)	0.026(5)	0.042(8)	0.009(5)	0.009(6)	0.002(5)
O102	0.042(7)	0.029(5)	0.031(7)	-0.007(5)	-0.013(6)	0.016(5)
O103	0.028(6)	0.029(5)	0.045(8)	-0.001(5)	0.004(6)	0.004(5)
O201	0.046(7)	0.027(5)	0.037(8)	-0.001(5)	-0.016(6)	0.010(5)
O202	0.022(6)	0.027(5)	0.033(7)	-0.002(5)	-0.003(5)	0.006(4)
O203	0.030(6)	0.026(5)	0.039(8)	0.008(5)	0.009(5)	0.009(4)
O11	0.043(8)	0.058(7)	0.053(9)	0.022(6)	0.008(7)	0.019(6)
O12	0.024(6)	0.042(5)	0.021(6)	0.006(5)	-0.007(5)	0.017(4)
O13	0.036(6)	0.029(5)	0.034(7)	0.001(5)	0.002(6)	0.017(5)
O14	0.055(8)	0.028(5)	0.053(9)	-0.006(5)	-0.020(7)	0.006(5)
O21	0.033(6)	0.018(5)	0.054(8)	0.011(5)	0.003(6)	0.008(4)
O22	0.053(8)	0.015(5)	0.081(11)	0.014(5)	0.003(7)	0.008(5)
O23	0.069(9)	0.057(7)	0.030(8)	0.009(6)	0.000(7)	0.014(6)
O24	0.023(6)	0.043(6)	0.057(9)	0.004(6)	0.006(6)	-0.004(5)
O31	0.053(8)	0.023(5)	0.053(9)	-0.008(5)	-0.003(7)	0.008(5)
O32	0.087(11)	0.053(7)	0.042(9)	0.012(6)	-0.011(8)	0.041(7)
O33	0.037(6)	0.025(5)	0.017(6)	-0.009(4)	-0.003(5)	0.012(4)
O34	0.022(6)	0.070(8)	0.057(10)	0.009(7)	0.018(7)	0.002(6)
O41	0.029(6)	0.027(5)	0.036(7)	0.002(5)	-0.003(5)	0.009(4)
O42	0.054(8)	0.032(5)	0.018(7)	-0.001(5)	-0.007(6)	-0.004(5)
O43	0.041(7)	0.041(6)	0.026(7)	0.009(5)	0.014(6)	0.005(5)
O44	0.039(7)	0.062(7)	0.018(6)	0.011(5)	0.002(5)	0.031(6)
O51	0.081(10)	0.071(8)	0.033(8)	-0.008(6)	-0.012(8)	0.054(8)
O52	0.031(6)	0.031(5)	0.041(8)	0.004(5)	-0.010(6)	0.013(5)
O53	0.068(10)	0.058(7)	0.057(10)	0.042(7)	0.016(8)	0.020(7)
O54	0.045(8)	0.082(9)	0.035(9)	-0.006(7)	-0.018(7)	-0.007(7)
O61	0.022(6)	0.028(5)	0.030(7)	0.001(4)	0.001(5)	0.002(4)
O62	0.083(10)	0.024(5)	0.022(7)	0.001(5)	0.000(7)	0.025(6)
O63	0.022(7)	0.046(7)	0.157(18)	0.019(8)	0.004(9)	0.001(5)
O64	0.043(7)	0.044(6)	0.026(7)	0.003(5)	0.001(6)	0.008(5)

Tabelle 6.77: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	169,9(12)	Sc1 -	O101	217,0(11)
	O12	170,3(9)		O102	213,2(10)
	O13	172,4(10)		O103	216,0(11)
	O14	166,8(10)			
				O13	219,4(11)
Re2 -	O21	173,8(9)		O33	214,5(9)
	O22	168,8(9)		O43	218,9(11)
	O23	172,3(13)		O52	216,4(9)
	O24	169,2(11)			
Re3 -	O31	169,3(12)			
	O32	169,5(13)			
	O33	173,6(9)			
	O34	168,1(12)			
Re4 -	O41	172,8(10)	Sc2 -	O201	216,7(11)
	O42	170,4(10)		O202	216,0(10)
	O43	173,8(10)		O203	214,6(11)
	O44	167,9(10)			
				O12	226,9(10)
Re5 -	O51	162,2(12)		O21	215,8(9)
	O52	171,2(9)		O41	215,4(11)
	O53	167,5(12)		O61	218,0(9)
	O54	171,8(12)			
Re6 -	O61	174,4(8)			
	O62	166,2(10)			
	O63	168,9(12)			
	O64	171,3(11)			
O11-Re1-O12		110,3(6)	O11-Re4-O12		110,5(5)
O11-Re1-O13		108,3(5)	O11-Re4-O13		109,2(5)
O11-Re1-O14		107,6(6)	O11-Re4-O14		111,9(5)
O12-Re1-O13		111,4(5)	O12-Re4-O13		109,2(5)
O12-Re1-O14		109,9(5)	O12-Re4-O14		108,3(5)
O13-Re1-O14		109,1(6)	O13-Re4-O14		107,5(5)
O21-Re2-O22		110,7(6)	O11-Re5-O12		111,1(6)
O21-Re2-O23		109,3(5)	O11-Re5-O13		107,9(7)
O21-Re2-O24		109,7(6)	O11-Re5-O14		107,6(7)
O22-Re2-O23		107,5(6)	O12-Re5-O13		110,9(6)
O22-Re2-O24		110,2(6)	O12-Re5-O14		109,8(6)
O23-Re2-O24		109,2(6)	O13-Re5-O14		109,2(7)

VI. Anhang

Tabelle 6.77: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Sc}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fortsetzung)

O31-Re3-O32	109,8(6)	O11-Re6-O12	112,1(5)
O31-Re3-O33	110,6(5)	O11-Re6-O13	109,6(5)
O31-Re3-O34	109,6(6)	O11-Re6-O14	109,4(5)
O32-Re3-O33	108,0(5)	O12-Re6-O13	110,4(7)
O32-Re3-O34	109,3(7)	O12-Re6-O14	107,8(5)
O33-Re3-O34	109,4(5)	O13-Re6-O14	107,2(7)

Tabelle 6.78: Kristallographische Daten von $\text{Na}_{0,75}\text{Y}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=999,6(6) pm c=621,0(6) pm
Molvolumen	347,86 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P 6 ₃ /m
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,2,0^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ, 2^\circ$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-11 \leq k \leq 12$ $-7 \leq l \leq 7$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	19,555 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	3218
Symmetrieunabhängige Reflexe,	390
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	292
R_{int}	0,0886
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,902
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0274; 0,0444
R1; wR2 (alle Daten)	0,0444; 0,0465

VI. Anhang

Tabelle 6.79: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Na}_{0,75}\text{Y}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$ a)
Y1	2c	0,3333	0,6667	0,25	13,0(10)
Re1	6h	0,39619(6)	0,09930(7)	0,25	16,8(2)
Na1	2c	0,3333	0,6667	0,25	13,0(10)
Na2	2b	0	0	0	34(8)
O1	6h	0,4374(13)	0,9516(13)	0,25	37(3)
O2	6h	0,9758(15)	0,1785(15)	0,25	50(4)
O3	12i	0,2121(10)	0,7402(10)	0,9777(18)	52(3)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$

Tabelle 6.80: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Y1	0,0149(12)	0,0149(12)	0,0093(18)	0	0	0,0075(6)
Re1	0,0151(3)	0,0179(3)	0,0166(3)	0	0	0,0078(3)
Na1	0,0149(12)	0,0149(12)	0,0093(18)	0	0	0,0075(6)
Na2	0,036(10)	0,036(10)	0,030(15)	0	0	0,018(5)
O1	0,043(7)	0,028(7)	0,040(10)	0	0	0,018(6)
O2	0,062(9)	0,055(8)	0,059(11)	0	0	0,049(8)
O3	0,054(6)	0,053(5)	0,046(7)	0,005(5)	-0,033(5)	0,024(5)

Tabelle 6.81: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Na}_{0,75}\text{Y}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Re1 -	O1	171,9(11)	Y1 -	O1	249,6(11) (3x)
	O2	168,9(12)		O3	239,9(9) (6x)
	O3	172,9(9) (2x)	Na2 -	O1	246,6(10) (6x)
O11-Re1-O12	109,3(6)				
O11-Re1-O13	110,1(3) (2x)				
O12-Re1-O13	108,7(4) (2x)				
O13-Re1-O14	109,6(7)				

Tabelle 6.82: Kristallographische Daten von $\text{Na}_{0,75}\text{La}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1009,7(3) pm c=643,6(2) pm
Molvolumen	341,43 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P 6 ₃ /m
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,2^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-11 \leq k \leq 12$ $-7 \leq l \leq 7$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	17,809 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	4504
Symmetrieunabhängige Reflexe,	407
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	312
R_{int}	0,0776
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,885
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0219; 0,0352
R1; wR2 (alle Daten)	0,0361; 0,0373

VI. Anhang

Tabelle 6.83: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Na}_{0,75}\text{La}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$ a)
La1	2c	0,3333	0,6667	0,25	16,8(5)
Re1	6h	0,39280(6)	0,29314(6)	0,25	19,43(17)
Na1	2c	0,3333	0,6667	0,25	16,8(5)
Na2	2b	0	0	0	22(6)
O1	6h	0,2007(14)	0,1755(14)	0,25	60(3)
O2	12i	0,4661(11)	0,2576(9)	0,0317(13)	67(3)
O3	6h	0,0443(10)	0,5621(11)	0,25	36(2)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$

Tabelle 6.84: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La1	0,0201(7)	0,0201(7)	0,0102(7)	0	0	0,0101(3)
Re1	0,0196(3)	0,0241(3)	0,0151(2)	0	0	0,0113(3)
Na1	0,0201(7)	0,0201(7)	0,0102(7)	0	0	0,0101(3)
Na2	0,013(7)	0,013(7)	0,039(11)	0	0	0,006(4)
O1	0,023(6)	0,050(8)	0,092(8)	0	0	0,008(6)
O2	0,100(8)	0,042(5)	0,056(5)	0,008(4)	0,054(5)	0,034(5)
O3	0,021(5)	0,044(6)	0,047(6)	0	0	0,019(5)

Tabelle 6.85: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Na}_{0,75}\text{La}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Re1 - O1	169,3(12)	La1 - O2	253,4(7) (6x)
O2	170,7(7) (2x)	O3	255,9(9) (3x)
O3	172,6(9)	Na2 - O1	249,8(9) (6x)
O11-Re1-O12	108,5(4) (2x)		
O11-Re1-O13	110,6(5)		
O12-Re1-O13	109,2(3) (2x)		
O13-Re1-O14	110,7(7)		

Tabelle 6.86: Kristallographische Daten von $\text{Na}_{0,75}\text{Ce}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1007,43(15) pm c=641,80(15) pm
Molvolumen	84,94 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P 6 ₃ /m
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	5,86° < 2 θ < 58,2,0°
Rotationsbereich, φ - Inkrement	0° < φ < 200°, 2°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 11 -7 ≤ l ≤ 7
Anzahl der Bilder	120
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	70,272 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	3924
Symmetrieunabhängige Reflexe,	406
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	318
R_{int}	0,1265
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,006
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0296; 0,0662
R1; wR2 (alle Daten)	0,0404; 0,0685

VI. Anhang

Tabelle 6.87: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Na}_{0,75}\text{Ce}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$ a)
Ce1	2c	0,3333	0,6667	0,25	23,0(7)
Re1	6h	0,39334(7)	0,29366(8)	0,25	25,1(2)
Na1	2c	0,3333	0,6667	0,25	23,0(7)
Na2	2b	0	0	0	38(8)
O1	6h	0,1986(17)	0,1758(19)	0,25	63(5)
O2	6h	0,4388(15)	0,4853(15)	0,25	42(3)
O3	12i	0,4688(14)	0,2577(12)	0,0316(19)	75(4)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$

Tabelle 6.88: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0,0276(8)	0,0276(8)	0,0139(11)		0	0 0,0138(4)
Re1	0,0264(4)	0,0311(4)	0,0187(4)		0	0 0,0151(3)
Na1	0,0276(8)	0,0276(8)	0,0139(11)		0	0 0,0138(4)
Na2	0,034(9)	0,034(9)	0,046(16)		0	0 0,017(5)
O1	0,033(8)	0,074(11)	0,078(13)		0	0 0,023(8)
O2	0,051(8)	0,041(8)	0,045(9)		0	0 0,030(7)
O3	0,085(9)	0,048(6)	0,074(9)	-0,004(6)	0,054(8)	0,020(6)

Tabelle 6.89: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Na}_{0,75}\text{Ce}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Re1 -	O1	171,1(15)	Ce1 -	O2	253,1(12) (3x)
	O2	174,7(12)		O3	251,0(10) (6x)
	O3	171,7(10) (2x)	Na2 -	O1	248,4(12) (6x)
O11-Re1-O12	110,0(7)				
O11-Re1-O13	109,1(5) (2x)				
O12-Re1-O13	109,5(5) (2x)				
O13-Re1-O14	109,3(10)				

Tabelle 6.90: Kristallographische Daten von $\text{Na}_{0,75}\text{Pr}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1006,5(6) pm c=639,9(5) pm
Molvolumen	334,68 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P 6 ₃ /m
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,2,0^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ, 2^\circ$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 12$ $-7 \leq l \leq 7$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	18,291 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	4455
Symmetrieunabhängige Reflexe,	403
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	287
R_{int}	0,1154
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,890
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0297; 0,0530
R1; wR2 (alle Daten)	0,0523; 0,0565

VI. Anhang

Tabelle 6.91: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Na}_{0,75}\text{Pr}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$ a)
Pr1	2c	0,6667	0,3333	0,25	14,0(8)
Re1	6h	0,09958(9)	0,39376(8)	0,25	17,9(3)
Na1	2c	0,6667	0,3333	0,25	14,0(8)
Na2	2b	0	0	0	40(9)
O1	6h	0,023(2)	0,2012(19)	0,25	56(5)
O2	6h	0,9524(16)	0,4361(17)	0,25	39(4)
O3	12i	0,2108(16)	0,4682(14)	0,469(2)	59(4)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$

Tabelle 6.92: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0,0161(9)	0,0161(9)	0,0098(11)	0	0	0,0080(5)
Re1	0,0183(4)	0,0171(4)	0,0161(3)	0	0	0,0072(3)
Na1	0,0161(9)	0,0161(9)	0,0098(11)	0	0	0,0080(5)
Na2	0,030(11)	0,030(11)	0,058(18)	0	0	0,015(5)
O1	0,053(12)	0,016(8)	0,096(14)	0	0	0,014(8)
O2	0,025(8)	0,048(9)	0,055(10)	0	0	0,026(8)
O3	0,082(10)	0,068(9)	0,061(9)	-0,042(7)	-0,043(7)	0,061(9)

Tabelle 6.93: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Na}_{0,75}\text{Pr}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Re1 -	O1	168,9(16)	Pr1 -	O2	252,3(13) (3x)
	O2	173,4(13)		O3	250,5(11) (6x)
	O3	171,5(11) (2x)	Na2 -	O1	249,9(12) (6x)
O11-Re1-O12	109,0(7)				
O11-Re1-O13	108,9(5) (2x)				
O12-Re1-O13	110,0(5) (2x)				
O13-Re1-O14	109,6(10)				

Tabelle 6.94: Kristallographische Daten von $\text{Na}_{0,75}\text{Nd}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1000,0(2) pm c=636,0(8) pm
Molvolumen	316,36 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P 6 ₃ /m
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,2,0^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ, 2^\circ$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-7 \leq l \leq 7$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	18,795 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	8768
Symmetrieunabhängige Reflexe,	400
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	361
R_{int}	0,0760
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,085
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0152; 0,0238
R1; wR2 (alle Daten)	0,0206; 0,0246

VI. Anhang

Tabelle 6.95: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Na}_{0,75}\text{Nd}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$ a)
Nd1	2c	0,3333	0,6667	0,25	10,6(3)
Re1	6h	0,39392(3)	0,29490(3)	0,25	14,28(10)
Na1	2c	0,3333	0,6667	0,25	10,6(3)
Na2	2b	0	0	0,5	23(3)
O1	6h	0,4423(6)	0,4859(6)	0,25	28,3(12)
O2	12i	0,4675(6)	0,2556(5)	0,4701(7)	52,0(13)
O3	6h	0,1995(7)	0,1787(7)	0,25	47,1(16)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$

Tabelle 6.96: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd1	0,0121(3)	0,0121(3)	0,0076(4)	0	0	0,00604(16)
Re1	0,01420(14)	0,01532(15)	0,01349(13)	0	0	0,00751(11)
Na1	0,0121(3)	0,0121(3)	0,0076(4)	0	0	0,00604(16)
Na2	0,019(3)	0,019(3)	0,030(5)	0	0	0,0094(17)
O1	0,033(3)	0,023(3)	0,034(3)	0	0	0,018(3)
O2	0,075(4)	0,034(2)	0,047(2)	-0,006(2)	-0,038(2)	0,028(2)
O3	0,019(3)	0,040(4)	0,075(4)	0	0	0,009(3)

Tabelle 6.97: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Na}_{0,75}\text{Nd}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Re1 -	O1	172,0(5)	Nd1 -	O2	253,4(5) (3x)
	O2	171,6(4) (2x)		O3	248,8(4) (6x)
	O3	169,4(6)	Na2 -	O1	247,7(5) (6x)
O11-Re1-O12	109,8(2) (2x)				
O11-Re1-O13	110,5(3)				
O12-Re1-O13	108,6(2) (2x)				
O13-Re1-O14	109,3(4)				

Tabelle 6.98: Kristallographische Daten von $\text{Na}_{0,75}\text{Sm}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1004,5(8) pm c=628,5(4) pm
Molvolumen	323,63 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P 6 ₃ /m
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,2,0^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ, 2^\circ$
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-7 \leq l \leq 6$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	19,155 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	3335
Symmetrieunabhängige Reflexe,	401
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	297
R_{int}	0,0975
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,884
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0237; 0,0400
R1; wR2 (alle Daten)	0,0412; 0,0423

VI. Anhang

Tabelle 6.99: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Na}_{0,75}\text{Sm}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$ a)
Sm1	2c	0,6667	0,3333	0,25	10,1(6)
Re1	6h	0,09893(6)	0,70418(6)	0,25	14,7(2)
Na1	2c	0,6667	0,3333	0,25	10,1(6)
Na2	2b	0	0	0	42(8)
O1	6h	-0,0442(11)	0,5153(11)	0,25	31(3)
O2	12i	0,2121(10)	0,7442(9)	0,0262(19)	56(3)
O3	6h	0,0217(13)	0,8212(12)	0,25	47(4)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$

Tabelle 6.100: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sm1	0,0114(7)	0,0114(7)	0,0073(10)	0	0	0,0057(3)
Re1	0,0147(3)	0,0159(3)	0,0146(3)	0	0	0,0085(2)
Na1	0,0114(7)	0,0114(7)	0,0073(10)	0	0	0,0057(3)
Na2	0,038(10)	0,038(10)	0,050(18)	0	0	0,019(5)
O1	0,019(5)	0,023(6)	0,045(9)	0	0	0,004(4)
O2	0,051(6)	0,030(4)	0,070(8)	-0,003(5)	0,039(5)	0,008(4)
O3	0,037(7)	0,025(6)	0,088(12)	0	0	0,022(6)

Tabelle 6.101: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Na}_{0,75}\text{Sm}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Re1 - O1	171,4(10)	Sm1 - O2	254,3(9) (3x)
O2	172,5(10) (2x)	O3	245,9(9) (6x)
O3	170,1(11)	Na2 - O1	247,6(8) (6x)
O11-Re1-O12	110,3(3) (2x)		
O11-Re1-O13	110,1(5)		
O12-Re1-O13	108,3(4) (2x)		
O13-Re1-O14	109,2(7)		

Tabelle 6.102: Kristallographische Daten von $\text{Na}_{0,75}\text{Gd}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1001,6(5) pm c=626,0(3) pm
Molvolumen	163,78 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P 6 ₃ /m
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$5,86^\circ < 2\theta < 58,2,0^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ, 2^\circ$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-7 \leq l \leq 7$
Anzahl der Bilder	120
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	39,387 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	4373
Symmetrieunabhängige Reflexe,	388
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	359
R_{int}	0,0769
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,312
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0329; 0,0688
R1; wR2 (alle Daten)	0,0360; 0,0696

VI. Anhang

Tabelle 6.103: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Na}_{0,75}\text{Gd}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$ a)
Gd1	2c	0,3333	0,6667	0,25	15,1(7)
Re1	6h	0,39522(8)	0,09895(8)	0,25	18,8(3)
Na1	2c	0,3333	0,6667	0,25	15,1(7)
Na2	2b	0	0	0	106(9)
O1	6h	0,5127(17)	0,5581(17)	0,25	36(3)
O2	6h	0,4692(15)	0,2119(15)	0,476(2)	55(3)
O3	12i	0,2033(18)	0,022(2)	0,25	53(5)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$

Tabelle 6.104: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Gd1	0,0179(8)	0,0179(8)	0,0095(11)	0	0	0,0089(4)
Re1	0,0185(4)	0,0200(4)	0,0167(5)	0	0	0,0086(3)
Na1	0,0179(8)	0,0179(8)	0,0095(11)	0	0	0,0089(4)
Na2	0,080(10)	0,080(10)	0,16(3)	0	0	0,040(5)
O1	0,043(9)	0,038(8)	0,038(9)	0	0	0,028(7)
O2	0,064(8)	0,057(7)	0,056(9)	-0,030(7)	-0,034(7)	0,040(6)
O3	0,025(8)	0,058(11)	0,072(14)	0	0	0,018(7)

Tabelle 6.105: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Na}_{0,75}\text{Gd}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Re1 - O1	172,7(14)	Gd1 - O2	252,3(13) (3x)
O2	172,8(11) (2x)	O3	243,6(11) (6x)
O3	167,5(15)	Na2 - O1	248,8(12) (6x)
O11-Re1-O12	109,9(5) (2x)		
O11-Re1-O13	110,2(8)		
O12-Re1-O13	108,5(5) (2x)		
O13-Re1-O14	109,6(9)		

VI. Anhang

Tabelle 6.106: Kristallographische Daten von $\text{Na}_{0,75}\text{Tb}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1000,47(15) pm c=626,52(8) pm
Molvolumen	315,44 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P 6 ₃ /m
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	3,8° < 2 θ < 56,2°
Rotationsbereich, φ - Inkrement	0° < φ < 200°, 2°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 0 1 ≤ k ≤ 12 0 ≤ l ≤ 7
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	19,924 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	389
Symmetrieunabhängige Reflexe,	389
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	250
R_{int}	0,0604
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,483
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0178; 0,0268
R1; wR2 (alle Daten)	0,0355; 0,0286

VI. Anhang

Tabelle 6.107: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Na}_{0,75}\text{Tb}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$ a)
Tb1	2c	0,6667	0,3333	0,75	12,8(5)
Re1	6h	0,90063(6)	0,29607(5)	0,25	16,74(18)
Na1	2c	0,6667	0,3333	0,75	12,8(5)
Na2	2b	0	0	0	29(6)
O1	6h	0,4421(9)	0,9536(9)	0,25	29(3)
O2	6h	0,9780(11)	0,1781(10)	0,25	41(3)
O3	12i	0,7875(7)	0,2579(7)	0,0210(17)	48(2)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$

Tabelle 6.108: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tb1	0,0138(6)	0,0138(6)	0,0108(9)	0	0	0,0069(3)
Re1	0,0162(3)	0,0173(3)	0,0171(3)	0	0	0,0086(2)
Na1	0,0138(6)	0,0138(6)	0,0108(9)	0	0	0,0069(3)
Na2	0,022(6)	0,022(6)	0,044(13)	0	0	0,011(3)
O1	0,037(5)	0,016(4)	0,031(8)	0	0	0,010(4)
O2	0,041(6)	0,038(5)	0,061(9)	0	0	0,031(5)
O3	0,046(4)	0,042(4)	0,051(7)	0,009(4)	-0,027(4)	0,017(4)

Tabelle 6.109: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Na}_{0,75}\text{Tb}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Re1 -	O1	173,9(9)	Tb1 -	O1	251,0(7) (3x)
	O2	170,4(9)		O3	241,4(7) (6x)
	O3	174,7(8) (2x)	Na2 -	O1	246,3(7) (6x)
O11-Re1-O12	110,3(4)				
O11-Re1-O13	109,5(2) (2x)				
O12-Re1-O13	108,5(3) (2x)				
O13-Re1-O14	110,3(5)				

VI. Anhang

Tabelle 6.110: Kristallographische Daten von $\text{Na}_{0,75}\text{Lu}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1001,16(15) pm c=615,09(10) pm
Molvolumen	304,74 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P 6 ₃ /m
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	3,8° < 2 θ < 56,3°
Rotationsbereich, φ - Inkrement	0° < φ < 200°, 2°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -11 ≤ k ≤ 12 -7 ≤ l ≤ 7
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	54,479 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	4253
Symmetrieunabhängige Reflexe,	389
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	306
R _{int}	0,2004
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,787
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0282; 0,0692
R1; wR2 (alle Daten)	0,0403; 0,0746

VI. Anhang

Tabelle 6.111: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Na}_{0,75}\text{Lu}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$ a)
Lu1	2c	0,6667	0,333	0,25	19,0(6)
Na1	2b	0	0	0	37(9)
Na2	2c	0,6667	0,333	0,25	19,0(6)
Re1	6h	0,60259(8)	0,89908(7)	0,25	22,1(3)
O1	12i	0,5269(13)	0,7846(14)	0,0207(16)	48(3)
O2	6h	0,5564(15)	0,0410(16)	0,25	34(3)
O3	6h	0,8004(18)	0,9766(17)	0,25	47(4)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$

Tabelle 6.112: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Lu1	0,0239(7)	0,0239(7)	0,0091(8)	0,000	0,000	0,0120(4)
Na1	0,030(10)	0,030(10)	0,050(17)	0,000	0,000	0,015(5)
Na2	0,0239(7)	0,0239(7)	0,0091(8)	0,000	0,000	0,0120(4)
Re1	0,0222(4)	0,0235(4)	0,0199(4)	0,000	0,000	0,0108(3)
O1	0,059(7)	0,047(6)	0,048(6)	-0,018(5)	-0,021(6)	0,035(5)
O2	0,039(7)	0,038(7)	0,036(7)	0,000	0,000	0,027(6)
O3	0,033(8)	0,041(8)	0,061(10)	0,000	0,000	0,014(7)

Tabelle 6.113: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Na}_{0,75}\text{Lu}_{0,75}(\text{ReO}_4)_3$

Re1 -	O1	173,4(9) (2x)	Lu1 -	O1	237,3(10) (6x)
	O2	169,9(12)		O2	256,0(13) (3x)
	O3	172,8(15)	Na1 -	O3	243,7(12) (6x)
O11-Re1-O11	108,8(8)				
O11-Re1-O12	109,9(4) (2x)				
O11-Re1-O13	108,7(5) (2x)				
O12-Re1-O13	110,7(7)				

Tabelle 6.114: Kristallographische Daten von Nd_3ReO_8 und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=746,45(12) pm b=612,44(7) pm c=1415,0(2) pm $\beta=98,935(19)^\circ$
Molvolumen	96,22 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,3^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-7 \leq k \leq 7$ $-17 \leq l \leq 17$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	10,713 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	6071
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1205
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1098
R_{int}	0,0495
Strukturbestimmung	SHELXS86 und SHELXL93
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,082
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0235; 0,0365
R1; wR2 (alle Daten)	0,0266; 0,0367

Tabelle 6.115: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für Nd₃ReO₈

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	U _{eq} ·10 ⁻¹ / pm ² a)
Nd1	4e	0,21419(5)	0,20653(6)	0,05430(2)	4,19(12)
Nd2	4e	0,43912(5)	0,30803(6)	0,83298(3)	4,23(12)
Nd3	4e	0,39883(5)	0,24127(6)	0,29971(3)	3,79(11)
Re1	4e	0,76986(3)	0,24421(4)	0,090348(19)	2,67(10)
O1	4e	0,5508(8)	0,2997(9)	0,0215(4)	12,4(11)
O2	4e	0,9981(7)	0,1549(9)	0,1686(3)	8,7(11)
O3	4e	0,1107(7)	0,8006(8)	0,0159(3)	5,3(9)
O4	4e	0,6436(7)	0,0243(8)	0,8271(3)	3,5(9)
O5	4e	0,8431(7)	0,5385(9)	0,0943(4)	8,7(11)
O6	4e	0,3083(6)	0,4753(8)	0,1606(3)	3,5(10)
O7	4e	0,2811(9)	0,0501(9)	0,9101(4)	16,6(14)
O8	4e	0,6841(6)	0,2937(8)	0,2096(3)	4,4(10)

a) $U_{eq} = 1/3[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$

Tabelle 6.116: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [Å²]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Nd1	0,0106(5)	0,0084(6)	0,0111(5)	0,0011(3)	0,0047(3)	0,0001(3)
Nd2	0,0116(6)	0,0069(8)	0,0101(6)	0,0007(3)	0,0043(4)	0,0003(2)
Nd3	0,0130(5)	0,0077(6)	0,0094(5)	-0,0001(3)	0,0040(3)	-0,0008(3)
Re1	0,0106(5)	0,0055(6)	0,0091(5)	0,0000(2)	0,0044(3)	0,00010(19)
O1	0,012(5)	0,026(8)	0,024(7)	0,007(5)	0,012(4)	0,003(5)
O2	0,010(4)	0,024(8)	0,015(5)	0,003(5)	0,005(4)	0,010(4)
O3	0,014(5)	0,012(6)	0,000(4)	0,003(4)	0,002(3)	0,000(4)
O4	0,011(4)	0,017(7)	0,009(4)	-0,002(4)	0,006(4)	0,000(4)
O5	0,028(5)	0,007(7)	0,019(5)	0,001(4)	0,005(4)	-0,004(5)
O6	0,014(4)	0,015(6)	0,005(4)	0,000(4)	0,003(3)	0,004(4)
O7	0,039(6)	0,010(7)	0,016(5)	-0,004(5)	0,018(5)	-0,007(5)
O8	0,017(5)	0,010(6)	0,003(5)	-0,002(4)	0,005(4)	0,000(4)

Tabelle 6.117: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in Nd₃ReO₈

Nd1 -	O1	266,3(14)	Re1 -	O1	180,8(14)
	O2	245,9(9)		O2	195,0(10)
	O4	232,2(10)		O3	188,9(9)
	O5	266,6(10)		O5	188,9(12)
	O6	231,7(10)		O7	184,3(12)
	O7	234,3(10)		O8	190,4(9)
	O8	246,4(11)			
	O8	264,7(11)			
Nd1 -	O1	266,3(14)	Nd2 - O3 - Nd3	89,1(3)	
	O2	245,9(9)	Nd3 - O3 - Nd2	102,5(3)	
	O4	232,2(10)	Nd3 - O3 - Nd3	108,6(4)	

Tabelle 6.117: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in Nd₃ReO₈ (Fortsetzung)

	O4	247,0(10)		
	O5	255,0(12)	Nd1 - O4 - Nd2	121,5(4)
	O6	239,3(10)	Nd1 - O4 - Nd2	95,4(4)
	O6	243,7(10)	Nd2 - O4 - Nd2	106,8(3)
	O8	267,5(9)	Nd3 - O4 - Nd1	131,4(4)
			Nd3 - O4 - Nd1	97,0(4)
Nd3	O1	268,1(11)	Nd3 - O4 - Nd1	100,9(3)
	O2	247,6(9)		
	O3	250,4(10)		
	O3	264,5(11)		
	O4	231,9(11)		
	O5	261,0(11)		
	O6	223,4(11)		
	O7	237,0(10)		

Tabelle 6.118: Kristallographische Daten von $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=586,44(8) pm b=765,38(16) pm c=1097,71(15) pm
Molvolumen	149,02 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P m n 2 ₁
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	3,8° < 2 θ < 56,3°
Rotationsbereich, φ - Inkrement	0° < φ < 200°, 2°
Indexbereich	-6 ≤ h ≤ 7 -9 ≤ k ≤ 9 -13 ≤ l ≤ 13
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	5,219 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	5179
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1070
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	902
R_{int}	0,0707
Strukturbestimmung	SHELXS86 und SHELXL93
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,956
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0345; 0,0701
R1; wR2 (alle Daten)	0,0461; 0,0729

Tabelle 6.119: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
La1	2a	0	0,08581(8)	0,8500(5)	17,3(2)
Cl1	2a	0	0,7808(10)	0,1355(3)	17,9(18)
Cl2	2a	0,5	0,2179(11)	0,0648(2)	18,8(19)
Cl3	2a	0	0,2397(3)	0,3508(16)	36,9(7)
O1	2a	0	0,4102(12)	0,840(4)	37(4)
O11	2a	0	0,613(3)	0,081(2)	64(7)
O12	2a	0	0,9068(19)	0,0429(14)	45(4)
O13	4b	0,2838(15)	0,2286(12)	0,7013(9)	30(2)
O21	2a	0	0,9495(15)	0,6297(10)	24(2)
O22	2a	0,5	0,360(4)	0,144(2)	45(5)
O23	4b	0,6778(18)	0,1982(13)	0,9780(10)	42(3)
O31	2a	0	0,266(4)	0,4897(16)	110(8)
O32	2a	0	0,393(2)	0,305(2)	119(12)
O33	4b	0,1964(13)	0,1382(11)	0,360(3)	76(4)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ **Tabelle 6.120:** Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La1	0,0133(2)	0,0232(3)	0,0153(3)	0,0018(12)	0	0
Cl1	0,016(4)	0,016(4)	0,021(4)	0,004(3)	0	0
Cl2	0,021(4)	0,028(5)	0,008(3)	-0,005(3)	0	0
Cl3	0,0168(10)	0,0208(12)	0,0730(19)	0,005(7)	0	0
O1	0,044(4)	0,025(4)	0,043(13)	0,009(11)	0	0
O11	0,099(13)	0,032(10)	0,061(14)	-0,035(11)	0	0
O31	0,077(12)	0,19(3)	0,063(11)	-0,078(13)	0	0
O32	0,116(13)	0,041(8)	0,20(4)	0,076(13)	0	0
O33	0,036(3)	0,067(5)	0,125(12)	-0,024(13)	-0,017(11)	0,029(4)

Tabelle 6.121: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Cl1 -	O11	141,4(22)	La1 -	O1	248,5(9)
	O12	140,0(16)			
	O13	146,0(9) (2x)		O12	252,1(13)
				O13	257,5(8) (2x)
Cl2 -	O21	146,6(13)		O21	263,4(10)
	O22	139,6(29)		O23	250,6(10) (2x)
	O23	142,0(11) (2x)		O33	247,3(7) (2x)
Cl3 -	O31	153,8(22)			
	O32	127,5(15)			
	O33	139,2(8) (2x)			

Tabelle 6.121: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fortsetzung)

O11-Cl1-O12	108,5(13)	O31-Cl3-O32	105,7(19)
O11-Cl1-O13	99,4(8) (2x)	O31-Cl3-O33	90,1(18) (2x)
O12-Cl1-O13	113,1(5) (2x)	O32-Cl3-O33	122,1(10) (2x)
O13-Cl1-O13'	120,4(8)	O33-Cl3-O33'	111,6(9)
O21-Cl2-O22	112,1(12)		
O21-Cl2-O23	103,4(6) (2x)		
O22-Cl2-O23	120,1(8) (2x)		
O23-Cl2-O23'	94,4(9)		

Tabelle 6.122: Kristallographische Daten von $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=580,01(7) pm b=763,51(9) pm c=1089,89(18) pm
Molvolumen	146,0 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P m n 2 ₁
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	3,8° < 2 θ < 56,3°
Rotationsbereich, φ - Inkrement	0° < φ < 200°, 2°
Indexbereich	-6 ≤ h ≤ 6 -9 ≤ k ≤ 8 -13 ≤ l ≤ 13
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	5,950 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	3118
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1002
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	948
R _{int}	0,0414
Strukturbestimmung	SHELXS86 und SHELXL93
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,062
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0289; 0,0718
R1; wR2 (alle Daten)	0,0306; 0,0730

Tabelle 6.123: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Pr1	2a	0	0,41446(4)	0,9759(3)	11,92(19)
Cl1	2a	0,5	0,2805(7)	0,19027(14)	9,3(10)
Cl2	2a	0,5	0,2856(7)	0,7618(2)	15,8(12)
Cl3	2a	0,5	0,7380(2)	0,9801(11)	26,8(6)
O1	2a	0	0,0929(8)	0,966(4)	40(4)
O11	2a	0,5	0,421(2)	0,2815(16)	59(7)
O12	4b	0,296(3)	0,2775(13)	0,1116(11)	38(3)
O13	2a	0,5	0,135(3)	0,2691(15)	35(3)
O21	2a	0,5	0,4408(19)	0,6992(14)	26(3)
O22	4b	0,303(3)	0,3069(19)	0,8352(9)	58(4)
O23	2a	0,5	0,120(3)	0,710(2)	72(8)
O31	4b	0,2999(11)	0,6364(8)	0,971(3)	79(2)
O32	2a	0,5	0,8925(16)	0,932(3)	150(17)
O33	2a	0,5	0,761(3)	0,1160(13)	97(6)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ **Tabelle 6.124:** Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0,0086(3)	0,0161(2)	0,0112(2)	0,0003(6)	0	0
Cl1	0,005(3)	0,015(2)	0,008(2)	-0,001(2)	0	0
Cl2	0,023(4)	0,015(2)	0,010(2)	-0,002(2)	0	0
Cl3	0,0099(10)	0,0142(8)	0,0564(17)	-0,004(3)	0	0
O1	0,040(5)	0,017(3)	0,061(13)	-0,015(8)	0	0
O11	0,050(10)	0,090(15)	0,037(9)	-0,063(10)	0	0
O12	0,034(6)	0,029(3)	0,052(6)	-0,013(3)	-0,023(4)	0,006(3)
O13	0,050(8)	0,034(6)	0,020(4)	0,015(4)	0	0
O21	0,030(7)	0,028(5)	0,021(6)	0,006(4)	0	0
O22	0,035(7)	0,116(11)	0,023(4)	0,003(5)	0,028(4)	0,017(7)
O23	0,092(15)	0,030(8)	0,094(17)	-0,042(9)	0	0
O31	0,028(4)	0,051(3)	0,159(7)	0,006(15)	-0,013(14)	-0,028(3)
O32	0,076(11)	0,047(7)	0,33(5)	0,110(18)	0	0
O33	0,062(9)	0,166(16)	0,063(7)	-0,082(9)	0	0

Tabelle 6.125: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Cl1 -	O11	146,4(16)	Pr1 -	O1	245,7(6)
	O12	149,9(12) (2x)			
	O13	140,1(19)		O11	246,1(15)
				O12	249,7(11) (2x)
Cl2 -	O21	136,7(15)		O21	267,3(14)
	O22	140,3(11) (2x)		O22	247,3(10) (2x)

VI. Anhang

Tabelle 6.125: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fortsetzung)

	O23	137,9(21)	O31	242,9(5) (2x)
Cl3 -	O31	139,8(6) (2x)		
	O32	128,9(13)		
	O33	149,1(17)		
O11-Cl1-O12		114,2(6) (2x)	O31-Cl3-O32	118,6(9) (2x)
O11-Cl1-O13		99,4(11)	O31-Cl3-O33	97,6(15) (2x)
O12-Cl1-O13		110,3(7) (2x)	O32-Cl3-O33	107,1(18)
O12-Cl1-O12'		107,9(11)	O31-Cl3-O31'	112,0(8)
O21-Cl2-O22		100,6(7) (2x)		
O21-Cl2-O23		126,1(12)		
O22-Cl2-O23		109,7(8) (2x)		
O22-Cl2-O22'		108,8(12)		

Tabelle 6.126: Kristallographische Daten von $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=759,94(10) pm b=4065,59(5) pm c=1085,02(14) pm
Molvolumen	146,0 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	14
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,3^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 7$ $-38 \leq k \leq 38$ $-10 \leq l \leq 10$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	5,996 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	14516
Symmetrieunabhängige Reflexe,	3435
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2573
R_{int}	0,0413
Strukturbestimmung	SHELXS86 und SHELXL93
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,039
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0320; 0,0813
R1; wR2 (alle Daten)	0,0449; 0,0881

Tabelle 6.127: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atom	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Pr1	0,08838(14)	0	0,5	8,8(3)
Pr2	0,9092(10)	0,92928(2)	0,00925(8)	9,6(3)
Pr3	0,07142(6)	0,85692(3)	0,50125(5)	10,5(2)
Pr4	0,09249(13)	0,285213(19)	0,49071(7)	11,6(3)
Cl1	0,7825(4)	0,99939(13)	0,2169(3)	8,4(9)
O11	0,7639(13)	0,9676(3)	0,1616(8)	17(3)
O12	0,7904(13)	0,9750(3)	0,8782(9)	16(3)
O13	0,9460(10)	0,9992(3)	0,2845(9)	13(2)
O14	0,6363(12)	0,9958(3)	0,2953(9)	15(3)
Cl2	0,2096(6)	0,07144(13)	0,2835(3)	10,0(11)
O21	0,1340(15)	0,0985(3)	0,3511(8)	21(3)
O22	0,2081(18)	0,0428(3)	0,3608(10)	30(3)
O23	0,3856(14)	0,0788(3)	0,2461(9)	19(3)
O24	0,0971(11)	0,9353(2)	0,8202(7)	10(2)
Cl3	0,2139(6)	0,07294(13)	0,7116(3)	10,0(11)
O31	0,2234(17)	0,1020(3)	0,6351(11)	38(4)
O32	0,2238(17)	0,0440(3)	0,6327(10)	19(3)
O33	0,0442(13)	0,9272(3)	0,2284(9)	15(3)
O34	0,3560(13)	0,0740(3)	0,7945(9)	17(3)
Cl4	0,2247(4)	0,35696(16)	0,7084(2)	13,0(7)
O41	0,190(2)	0,3281(3)	0,6391(10)	46(5)
O42	0,1374(9)	0,3547(3)	0,8236(6)	27,8(19)
O43	0,4055(10)	0,3588(4)	0,7270(8)	44(3)
O44	0,1581(16)	0,3846(3)	0,6388(10)	27(3)
Cl5	0,2305(3)	0,35712(16)	0,2821(2)	11,4(7)
O51	0,2366(16)	0,3286(3)	0,3575(10)	24(3)
O52	0,3743(10)	0,3565(4)	0,1999(6)	20,1(18)
O53	0,0619(8)	0,3584(3)	0,2195(6)	12,3(16)
O54	0,2383(15)	0,3864(3)	0,3642(9)	13(3)
Cl6	0,2107(6)	0,21366(13)	0,2788(4)	12,9(11)
O61	0,2264(16)	0,2442(3)	0,3487(9)	21(3)
O62	0,1669(17)	0,1886(3)	0,3648(11)	43(4)
O63	0,3665(16)	0,2060(3)	0,2202(12)	36(3)
O64	0,0703(17)	0,2168(3)	0,1914(10)	51(4)
Cl7	0,2130(6)	0,21293(13)	0,7093(4)	12,3(11)
O71	0,2103(16)	0,2382(3)	0,6199(10)	28(3)
O72	0,2264(12)	0,1828(2)	0,6388(8)	12(3)
O73	0,3560(18)	0,2165(4)	0,7874(11)	30(3)
O74	0,0465(15)	0,2132(3)	0,7746(10)	19(3)
Cl8	0,2413(6)	0	0	11,4(13)
O81	0,1242(12)	0,0262(2)	0,9544(7)	13(2)
O82	0,3468(10)	0,0108(2)	0,1017(8)	12(2)

VI. Anhang

Tabelle 6.127: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fortsetzung)

Cl9	0,7588(5)	0,07057(11)	0,4757(4)	13,7(9)
O91	0,8427(12)	0,0980(3)	0,5306(10)	22(3)
O92	0,5848(9)	0,0688(3)	0,5212(9)	29(3)
O93	0,8581(14)	0,0413(3)	0,5156(10)	28(3)
O94	0,7649(14)	0,0730(3)	0,3446(9)	30(3)
Cl10	0,7745(3)	0,35700(13)	0,5186(2)	13,4(6)
O101	0,8650(15)	0,3294(3)	0,4715(11)	31(3)
O102	0,7843(9)	0,3574(4)	0,6496(5)	22,7(19)
O103	0,6029(9)	0,3556(4)	0,4705(7)	41(3)
O104	0,8621(15)	0,3865(3)	0,4664(10)	30(3)
Cl11	0,7543(6)	0,21565(9)	0,4880(4)	16,5(11)
O111	0,8672(14)	0,2427(3)	0,4755(11)	50(4)
O112	0,8554(13)	0,1879(3)	0,5360(10)	20(3)
O113	0,6312(18)	0,2251(3)	0,5750(13)	77(5)
O114	0,684(2)	0,2084(3)	0,3756(13)	97(7)
O1	0,4170(15)	0,2852(2)	0,5056(8)	21(3)
O2	0,5905(12)	0,9261(3)	0,9812(10)	18(3)
O3	0,3954(8)	0,1415(4)	0,4625(7)	28(2)
O4	0,4030(18)	0	0,5	20(4)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ **Tabelle 6.128:** Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	0,0104(6)	0,0077(8)	0,0082(7)	0,0030(5)	0	0
Pr2	0,0097(4)	0,0098(6)	0,0092(5)	-0,0026(4)	-0,0002(4)	-0,0009(3)
Pr3	0,0145(3)	0,0096(4)	0,0075(4)	0,0025(5)	0,0000(2)	-0,0006(4)
Pr4	0,0147(5)	0,0108(7)	0,0094(5)	0,0030(4)	-0,0010(4)	-0,0007(3)
Cl1	0,0103(16)	0,012(2)	0,0028(19)	-0,0010(14)	-0,0001(14)	-0,0009(16)
O13	0,011(4)	0,024(6)	0,004(4)	-0,004(3)	-0,002(3)	-0,003(4)
O14	0,012(4)	0,021(6)	0,012(5)	-0,002(4)	0,011(4)	-0,002(4)
Cl2	0,012(2)	0,011(3)	0,007(2)	0,0038(18)	0,0011(17)	-0,006(2)
O21	0,036(6)	0,016(5)	0,012(4)	-0,022(3)	0,010(4)	0,008(4)
O23	0,006(5)	0,039(7)	0,012(5)	0,008(4)	0,007(4)	0,000(5)
Cl3	0,012(2)	0,010(2)	0,0075(18)	-0,0012(14)	-0,0001(14)	0,0031(16)
O31	0,032(6)	0,035(7)	0,048(6)	0,032(5)	0,017(4)	0,009(4)
O34	0,006(5)	0,032(7)	0,014(5)	-0,002(4)	-0,013(4)	-0,005(4)
Cl4	0,0161(17)	0,0150(19)	0,0078(13)	0,004(2)	0,0002(11)	0,005(3)
O41	0,079(10)	0,043(8)	0,017(5)	-0,029(4)	0,003(4)	-0,024(6)
O43	0,014(5)	0,065(7)	0,053(5)	0,033(7)	-0,002(4)	-0,021(7)
Cl5	0,0152(15)	0,0120(18)	0,0070(13)	-0,002(2)	-0,0010(11)	-0,002(3)
O51	0,021(5)	0,015(6)	0,037(5)	0,021(4)	-0,022(4)	-0,008(4)
O52	0,019(4)	0,025(5)	0,016(3)	-0,009(6)	-0,001(3)	0,019(6)
Cl6	0,021(3)	0,007(3)	0,010(2)	0,0008(18)	0,002(2)	-0,0054(17)
O63	0,032(7)	0,009(7)	0,067(8)	0,002(5)	0,025(6)	-0,001(5)

VI. Anhang

Tabelle 6.128: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]
(Fortsetzung)

O64	0,061(9)	0,039(8)	0,051(7)	-0,018(5)	-0,058(7)	0,011(5)
O71	0,029(5)	0,026(6)	0,028(5)	0,029(4)	0,020(4)	0,017(4)
Cl8	0,006(2)	0,013(3)	0,016(3)	-0,001(2)	0	0
O81	0,024(5)	0,012(6)	0,004(5)	0,001(4)	0,003(4)	0,000(4)
O92	0,000(4)	0,041(8)	0,046(6)	0,001(5)	0,011(5)	-0,004(4)
O93	0,041(5)	0,014(6)	0,030(5)	0,001(4)	0,003(4)	0,022(4)
O94	0,051(6)	0,026(7)	0,015(5)	-0,002(5)	-0,010(5)	-0,015(5)
Cl10	0,0134(12)	0,0078(15)	0,0191(13)	0,0019(18)	0,0023(10)	-0,0006(15)
O102	0,034(4)	0,028(5)	0,007(4)	-0,003(7)	0,005(3)	0,003(7)
O103	0,015(4)	0,061(7)	0,048(4)	0,027(8)	-0,002(4)	-0,006(7)
O104	0,054(6)	0,012(5)	0,025(4)	0,013(4)	-0,020(4)	-0,029(4)
Cl11	0,016(2)	0,007(2)	0,027(2)	-0,0015(18)	0,0001(15)	-0,0006(11)
O111	0,037(6)	0,022(7)	0,089(9)	0,023(6)	-0,035(6)	-0,017(5)
O112	0,027(5)	0,010(6)	0,024(5)	0,004(4)	-0,001(4)	0,015(4)
O113	0,089(10)	0,039(8)	0,104(10)	0,031(7)	0,077(8)	0,023(7)
O114	0,145(15)	0,052(10)	0,093(10)	-0,053(8)	-0,103(10)	0,051(8)
O1	0,014(5)	0,030(8)	0,019(6)	-0,010(4)	-0,012(4)	0,000(3)
O3	0,011(3)	0,036(5)	0,036(4)	-0,007(6)	0,014(3)	0,004(4)
O4	0,017(6)	0,010(9)	0,034(9)	-0,019(6)	0	0

Tabelle 6.129: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in
 $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Pr1 -	O4	239,1(14)	Cl1 -	O11	142,7(11)
	O13	257,6(9) (2x)		O12	146,6(11)
	O22	247,8(12) (2x)		O13	144,4(9)
	O32	251,6(12) (2x)		O14	141,2(10)
	O93	243,1(9) (2x)			
Pr2 -	O2	244,4(9)	Cl2 -	O21	144,0(10)
	O11	252,8(10)		O22	143,3(13)
	O12	250,8(10)		O23	142,9(12)
	O24	251,1(8)		O24	143,9(9)
	O33	259,0(10)	Cl3 -	O31	144,4(13)
	O44	247,9(10)		O32	145,7(13)
	O54	248,7(10)		O33	144,4(11)
	O81	246,9(10)		O34	140,6(10)
Pr3 -	O104	247,2(10)	Cl4 -	O41	141,6(13)
	O3	249,8(6)		O42	141,8(7)
	O21	248,4(9)		O43	139,0(8)
	O31	249,7(11)		O44	144,4(13)
	O42	249,8(6)	Cl5 -	O51	141,8(12)
	O53	257,6(6)		O52	141,0(7)
	O62	247,9(12)			

VI. Anhang

Tabelle 6.129: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fortsetzung)

Pr4 -	O72	249,3(9)	O53	145,1(7)
	O91	254,7(10)	O54	148,7(12)
	O112	248,0(10)		
			Cl6 -	O61 146,0(12)
	O1	247,1(11)		O62 142,1(13)
	O41	248,8(11)		O63 137,9(13)
	O51	253,0(11)		O64 143,3(11)
	O61	248,8(11)		
	O64	250,5(9)	Cl7 -	O71 141,1(12)
	O71	253,5(11)		O72 144,8(11)
	O74	257,2(11)		O73 138,6(14)
	O101	250,1(11)		O74 145,0(12)
	O111	243,7(11)		
			Cl8 -	O81 147,4(10) (2x)
				O82 143,3(9) (2x)
			Cl9 -	O91 141,4(12)
				O92 141,3(9)
				O93 147,3(11)
				O94 142,6(10)
			Cl10 -	O101 141,2(13)
				O102 142,2(6)
				O103 140,5(8)
				O104 148,5(12)
			Cl11 -	O111 140,2(12)
				O112 146,2(11)
				O113 138,3(12)
				O114 136,3(12)
O11-Cl1-O12	110,4(6)	O71-Cl7-O72	104,7(7)	
O11-Cl1-O13	109,5(7)	O71-Cl7-O73	110,8(9)	
O11-Cl1-O14	107,4(7)	O71-Cl7-O74	108,5(7)	
O12-Cl1-O13	107,0(7)	O72-Cl7-O73	110,8(8)	
O12-Cl1-O14	110,9(7)	O72-Cl7-O74	108,9(7)	
O13-Cl1-O14	111,3(6)	O73-Cl7-O74	112,6(7)	
O21-Cl2-O22	108,5(6)	O81-Cl8-O81*	105,7(8)	
O21-Cl2-O23	110,9(8)	O81-Cl8-O82	111,9(5)	
O21-Cl2-O24	107,8(6)	O81-Cl8-O82*	107,5(5)	
O22-Cl2-O23	110,1(8)	O81*-Cl8-O82	107,5(5)	
O22-Cl2-O24	107,3(7)	O81*-Cl8-O82*	111,9(5)	
O23-Cl2-O24	111,9(6)	O82-Cl8-O82*	111,9(7)	

VI. Anhang

Tabelle 6.129: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fortsetzung)

O31-Cl3-O32	108,6(7)	O91-Cl9-O92	108,3(7)
O31-Cl3-O33	107,9(7)	O91-Cl9-O93	106,3(6)
O31-Cl3-O34	107,6(8)	O91-Cl9-O94	110,5(7)
O32-Cl3-O33	107,8(7)	O92-Cl9-O93	109,5(7)
O32-Cl3-O34	111,1(8)	O92-Cl9-O94	112,4(6)
O33-Cl3-O34	113,4(7)	O93-Cl9-O94	109,4(7)
O41-Cl4-O42	109,0(8)	O101-Cl10-O102	110,1(8)
O41-Cl4-O43	107,7(10)	O101-Cl10-O103	106,5(8)
O41-Cl4-O44	107,5(6)	O101-Cl10-O104	106,6(4)
O42-Cl4-O43	109,7(5)	O102-Cl10-O103	114,8(4)
O42-Cl4-O44	110,3(7)	O102-Cl10-O104	110,4(8)
O43-Cl4-O44	112,3(8)	O103-Cl10-O104	107,9(8)
O51-Cl5-O52	108,9(8)	O111-Cl11-O112	108,6(7)
O51-Cl5-O53	109,1(7)	O111-Cl11-O113	105,1(8)
O51-Cl5-O54	107,8(5)	O111-Cl11-O114	108,7(9)
O52-Cl5-O53	112,8(4)	O112-Cl11-O113	109,1(7)
O52-Cl5-O54	111,1(7)	O112-Cl11-O114	110,9(7)
O53-Cl5-O54	106,6(7)	O113-Cl11-O114	113,9(10)
O61-Cl6-O62	106,6(7)		
O61-Cl6-O63	111,1(7)		
O61-Cl6-O64	109,1(7)		
O62-Cl6-O63	109,9(8)		
O62-Cl6-O64	108,9(8)		
O63-Cl6-O64	110,8(8)		

Tabelle 6.130: Kristallographische Daten von $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=934,14(19) pm c=583,52(10) pm
Molvolumen	132,80 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P 6 ₃ /m
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,3^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 200^\circ$, 2°
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-6 \leq l \leq 6$
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit	7 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	6,859 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	3286
Symmetrieunabhängige Reflexe,	307
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	261
R_{int}	0,1173
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,091
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0339; 0,0747
R1; wR2 (alle Daten)	0,0422; 0,0769

Tabelle 6.131: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für Nd(ClO₄)₃

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	U _{eq} ·10 ⁻¹ / pm ² a)
Nd1	2c	0,3333	0,6667	0,25	15,4(4)
Cl1	6h	0,3850(3)	0,0938(3)	0,25	15,0(6)
O1	12i	0,4549(7)	0,1985(7)	0,4496(11)	30,7(13)
O2	6h	0,4399(9)	0,9731(9)	0,25	22,9(16)
O3	6h	0,2131(8)	0,0199(9)	0,25	26,0(18)

a) $U_{eq} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$ **Tabelle 6.132:** Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [Å²]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Nd1	0,0180(4)	0,0180(4)	0,0101(6)	0	0	0,0090(2)
Cl1	0,0173(11)	0,0150(10)	0,0116(15)	0	0	0,0073(8)
O1	0,041(3)	0,037(3)	0,023(4)	-0,014(3)	-0,012(2)	0,025(3)
O2	0,029(4)	0,020(3)	0,024(5)	0	0	0,015(3)
O3	0,008(3)	0,029(4)	0,038(5)	0	0	0,007(3)

Tabelle 6.133: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in Nd(ClO₄)₃

Cl1 - O1	144,9(6) (2x)	Nd1 - O1	246,6(5) (6x)
O2	145,4(7)	O3	251,7(7) (3x)
O3	139,6(7)		
O1-Cl1-O2	107,9(3) (2x)		
O1-Cl1-O3	110,6(3) (2x)		
O2-Cl1-O3	112,4(4)		
O1-Cl1-O1'	106,9(5)		

Tabelle 6.134: Kristallographische Daten von $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=2527,9(4) pm b=825,33(10) pm c=1386,4(2) pm $\beta=102,995(19)^\circ$
Molvolumen	214,31 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	8
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$3,8^\circ < 2\theta < 56,2^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 250^\circ$, 2°
Indexbereich	$-30 \leq h \leq 30$ $-9 \leq k \leq 9$ $-15 \leq l \leq 15$
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	3,457 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	12392
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2391
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1907
R_{int}	0,0728
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,934
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0302; 0,0664
R1; wR2 (alle Daten)	0,0414; 0,0693

Tabelle 6.135: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Ga1	8f	0,37205(4)	0,78205(11)	0,04953(9)	22,4(3)
Re1	8f	0,429268(18)	0,15980(4)	0,98609(4)	28,79(14)
Re2	8f	0,420918(18)	0,62253(5)	0,83714(3)	28,92(15)
Re3	8f	0,247368(19)	0,19929(5)	0,15891(4)	35,11(15)
O1	8f	0,4417(3)	0,7141(8)	0,1351(6)	30,5(17)
O2	8f	0,3372(3)	0,5783(8)	0,0744(6)	36,4(19)
O3	8f	0,3005(3)	0,8482(9)	0,9687(7)	38,3(19)
O4	4e	0,5	0,9433(12)	0,25	38(3)
O5	8f	0,3509(4)	0,8671(9)	0,1691(7)	43(2)
O11	8f	0,4975(4)	0,1647(9)	0,0374(8)	53(3)
O12	8f	0,4001(3)	0,9967(8)	0,0352(6)	35,5(19)
O13	8f	0,4203(4)	0,1383(12)	0,8612(8)	61(3)
O14	8f	0,4015(4)	0,3345(9)	0,0111(9)	56(3)
O21	8f	0,4782(4)	0,5078(10)	0,8788(8)	52(2)
O22	8f	0,3739(4)	0,5009(10)	0,7659(8)	53(2)
O23	8f	0,4349(4)	0,7742(11)	0,7640(7)	52(2)
O24	8f	0,3936(3)	0,6954(8)	0,9345(6)	34,3(18)
O31	8f	0,2183(5)	0,0257(11)	0,1056(9)	65(3)
O32	8f	0,2395(10)	0,2138(18)	0,2746(11)	151(9)
O33	8f	0,3117(6)	0,195(2)	0,159(2)	182(12)
O34	8f	0,2156(9)	0,3563(15)	0,1029(18)	194(12)

a) $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{22} + 1/\sin^2\gamma(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$ **Tabelle 6.136:** Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ga1	0,0244(6)	0,0184(4)	0,0254(7)	-0,0017(4)	0,0073(5)	-0,0011(4)
Re1	0,0307(2)	0,01741(19)	0,0400(3)	0,00325(15)	0,01178(19)	0,00168(15)
Re2	0,0332(3)	0,0268(2)	0,0293(3)	-0,00672(15)	0,01258(19)	-0,00087(15)
Re3	0,0358(3)	0,0305(2)	0,0377(3)	-0,00397(17)	0,0056(2)	0,00165(18)
O1	0,029(4)	0,028(3)	0,033(5)	0,004(3)	0,005(3)	0,000(3)
O2	0,053(5)	0,026(4)	0,033(5)	-0,003(3)	0,016(4)	-0,017(3)
O3	0,025(4)	0,046(4)	0,042(6)	-0,003(3)	0,004(4)	0,003(3)
O4	0,041(7)	0,037(6)	0,032(7)	0	-0,001(5)	0
O5	0,048(5)	0,046(4)	0,039(6)	-0,013(4)	0,019(4)	0,006(4)
O11	0,040(5)	0,028(4)	0,093(8)	-0,013(4)	0,019(5)	-0,004(3)
O12	0,038(4)	0,025(3)	0,047(6)	-0,001(3)	0,015(4)	-0,005(3)
O13	0,072(7)	0,069(6)	0,047(7)	0,013(5)	0,021(5)	0,016(5)
O14	0,048(5)	0,027(4)	0,096(9)	0,007(4)	0,024(5)	0,011(4)
O21	0,047(5)	0,044(5)	0,066(7)	-0,013(4)	0,017(5)	0,008(4)
O22	0,053(6)	0,053(5)	0,054(7)	-0,023(4)	0,016(5)	-0,008(4)
O23	0,063(6)	0,061(5)	0,036(6)	0,002(4)	0,020(5)	-0,008(4)
O24	0,043(5)	0,029(3)	0,038(5)	-0,013(3)	0,022(4)	-0,004(3)

VI. Anhang

Tabelle 6.136: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2] (Fortsetzung)

O31	0,071(7)	0,061(6)	0,066(8)	-0,014(5)	0,020(6)	-0,016(5)
O32	0,29(3)	0,103(10)	0,054(10)	-0,019(8)	0,022(12)	-0,086(13)
O33	0,055(9)	0,165(15)	0,34(3)	-0,140(18)	0,077(14)	-0,040(10)
O34	0,21(2)	0,060(8)	0,23(2)	0,045(10)	-0,117(18)	0,021(10)

Tabelle 6.137: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in $\text{Ga}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	171,1(9)	Ga1 -	O1	197,0(7)
	O12	174,5(7)		O2	196,4(7)
	O13	170,3(10)		O3	197,7(8)
	O14	167,3(7)		O5	198,0(8)
Re2 -	O21	171,7(9)		O12	193,4(7)
	O22	169,3(9)		O24	193,5(7)
	O23	169,7(9)			
	O24	175,4(7)			
Re3 -	O31	170,0(9)			
	O32	166,4(16)			
	O33	162,5(14)			
	O34	162,7(11)			
O11-Re1-O12		109,3(4)	O21-Re2-O22		107,3(4)
O11-Re1-O13		108,4(5)	O21-Re2-O23		109,5(5)
O11-Re1-O14		108,9(4)	O21-Re2-O24		112,2(4)
O12-Re1-O13		110,1(4)	O22-Re2-O23		107,5(5)
O12-Re1-O14		110,4(4)	O22-Re2-O24		107,7(4)
O13-Re1-O14		109,4(5)	O23-Re2-O24		112,1(4)
O31-Re3-O32		110,2(6)			
O31-Re3-O33		108,5(6)			
O31-Re3-O34		110,1(7)			
O32-Re3-O33		109,6(13)			
O32-Re3-O34		104,4(13)			
O33-Re3-O34		113,7(14)			

Tabelle 6.138: Kristallographische Daten von $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=831,33(17) pm b=838,25(17) pm c=1190,6(3) pm $\alpha=97,901(17)^\circ$ $\beta=108,583(17)^\circ$ $\gamma=114,700(15)^\circ$
Molvolumen	208,86 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$2,86^\circ < 2\theta < 64,8^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 180^\circ, 2^\circ$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit	6 min
Detektorabstand	80 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	28,432 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	5490
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2360
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1735
R_{int}	0,0686
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,883
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0338; 0,0648
R1; wR2 (alle Daten)	0,0541; 0,0688

Tabelle 6.139: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
In1	1a	0,5	1	0,5	20,4(3)
In2	1f	0,5	0,5	0	26,3(3)
Re1	2i	0,87465(8)	0,38138(7)	0,19257(6)	23,41(17)
Re2	2i	0,26255(8)	0,93086(8)	0,16834(6)	27,48(18)
Re3	2i	0,75629(9)	0,72554(9)	0,50580(8)	37,5(2)
O1	2i	0,3883(15)	0,4701(15)	0,1397(11)	37(3)
O2	2i	0,7020(12)	0,2016(13)	0,4493(10)	28(2)
O3	2i	0,6875(15)	0,7888(14)	0,0987(13)	45(3)
O11	2i	0,7185(16)	0,4614(15)	0,1186(12)	39(3)
O12	2i	0,9497(15)	0,4610(15)	0,3487(10)	36(3)
O13	2i	0,0725(16)	0,4693(16)	0,1599(13)	47(3)
O14	2i	0,7620(17)	0,1483(16)	0,1493(13)	50(3)
O21	2i	0,3487(17)	0,8087(16)	0,1046(12)	42(3)
O22	2i	0,2830(14)	0,9040(15)	0,3134(11)	35(3)
O24	2i	0,0232(17)	0,8486(19)	0,0749(12)	52(3)
O31	2i	0,3907(17)	0,1535(15)	0,1782(11)	43(3)
O32	2i	0,6027(15)	0,8212(14)	0,4487(12)	37(3)
O33	2i	0,6334(18)	0,4915(17)	0,4435(16)	63(4)
O34	2i	0,9464(17)	0,8075(15)	0,4659(16)	65(5)

$$\text{a)} \quad U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}\text{aba}^*\text{b}^*\cos\gamma + 2U_{13}\text{aca}^*\text{c}^*\cos\beta + 2U_{23}\text{bcb}^*\text{c}^*\cos\alpha]$$

Tabelle 6.140: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In1	0,0222(6)	0,0200(6)	0,0265(8)	0,0113(6)	0,0123(6)	0,0141(5)
In2	0,0225(7)	0,0266(7)	0,0363(9)	0,0151(7)	0,0138(7)	0,0149(6)
Re1	0,0221(3)	0,0248(3)	0,0302(4)	0,0119(3)	0,0122(3)	0,0154(2)
Re2	0,0261(3)	0,0316(3)	0,0294(4)	0,0142(3)	0,0129(3)	0,0158(2)
Re3	0,0314(3)	0,0309(3)	0,0582(5)	0,0124(3)	0,0173(3)	0,0238(3)
O1	0,042(6)	0,045(6)	0,054(8)	0,030(6)	0,037(6)	0,030(5)
O2	0,014(4)	0,031(5)	0,039(7)	0,019(5)	0,008(4)	0,011(4)
O3	0,027(5)	0,029(6)	0,062(9)	0,012(6)	0,007(6)	0,008(4)
O11	0,044(6)	0,041(6)	0,061(9)	0,030(6)	0,034(6)	0,034(5)
O12	0,043(6)	0,039(6)	0,014(6)	-0,003(5)	0,008(5)	0,016(5)
O13	0,037(6)	0,051(7)	0,064(9)	0,024(7)	0,032(6)	0,022(5)
O14	0,051(7)	0,037(6)	0,065(10)	0,021(7)	0,023(7)	0,024(5)
O21	0,048(6)	0,052(7)	0,042(8)	0,014(6)	0,029(6)	0,030(6)
O22	0,028(5)	0,047(6)	0,036(7)	0,018(6)	0,015(5)	0,020(5)
O23	0,042(6)	0,075(9)	0,040(8)	0,020(7)	0,016(6)	0,032(6)
O24	0,053(7)	0,042(6)	0,035(7)	0,016(6)	0,018(6)	0,024(5)

VI. Anhang

Tabelle 6.140: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]
(Fortsetzung)

O31	0,041(6)	0,029(5)	0,053(8)	0,019(6)	0,026(6)	0,021(5)
O32	0,053(7)	0,048(7)	0,124(14)	0,048(9)	0,056(9)	0,034(6)
O33	0,040(7)	0,030(6)	0,141(16)	0,022(8)	0,049(9)	0,024(5)
O34	0,096(11)	0,093(11)	0,039(10)	-0,001(8)	-0,010(8)	0,072(10)

Tabelle 6.141: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in
 $\text{In}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	175,2(10)	In1 -	O2	214,4(7) (2x)
	O12	169,1(10)		O22	213,9(11) (2x)
	O13	169,4(9)		O31	212,1(10) (2x)
	O14	168,7(11)			
Re2 -	O21	169,8(11)	In2 -	O1	214,4(9) (2x)
	O22	173,5(10)		O3	213,7(10) (2x)
	O23	170,4(12)		O11	209,3(11) (2x)
	O24	168,2(10)			
Re3 -	O31	178,5(11)			
	O32	169,8(13)			
	O33	169,0(10)			
	O34	173,0(16)			
O11-Re1-O12		108,8(6)	O21-Re2-O22		108,8(5)
O11-Re1-O13		108,3(5)	O21-Re2-O23		109,7(6)
O11-Re1-O14		111,9(6)	O21-Re2-O24		108,3(5)
O12-Re1-O13		108,4(6)	O22-Re2-O23		108,9(5)
O12-Re1-O14		107,8(6)	O22-Re2-O24		112,1(6)
O13-Re1-O14		111,5(6)	O23-Re2-O24		108,9(6)
O31-Re3-O32		111,1(6)			
O31-Re3-O33		110,2(5)			
O31-Re3-O34		109,5(6)			
O32-Re3-O33		107,4(6)			
O32-Re3-O34		109,1(7)			
O33-Re3-O34		109,3(8)			

Tabelle 6.142: Kristallographische Daten von $(\text{NH}_4)[\text{Sb}(\text{ReO}_4)_4]$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=1127,50(17) pm b=470,94(4) pm c=1340,4(2) pm $\beta=90,582(12)^\circ$
Molvolumen	215,08 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$2,86^\circ < 2\theta < 64,8^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 180^\circ$, 2°
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-4 \leq k \leq 5$ $-15 \leq l \leq 15$
Anzahl der Bilder	180
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	80 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	35,846 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	8292
Symmetrieunabhängige Reflexe,	2158
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1937
R_{int}	0,1346
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,005
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0412; 0,0992
R1; wR2 (alle Daten)	0,0461; 0,1010

Tabelle 6.143: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für (NH₄)[Sb(ReO₄)₄]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	U _{eq} ·10 ⁻¹ / pm ² a)
Sb1	2a	0,26138(13)	0,2792(3)	0,13871(12)	20,0(4)
Re1	2a	0,02802(7)	0,3815(2)	0,85277(7)	25,1(2)
Re2	2a	0,86858(8)	0,8512(2)	0,60519(7)	26,4(3)
Re3	2a	0,63021(7)	0,3453(2)	0,08551(7)	23,3(3)
Re4	2a	0,54994(7)	0,3995(2)	0,67062(7)	23,7(3)
O11	2a	0,1057(15)	0,480(4)	0,9538(16)	37(5)
O12	2a	0,1055(15)	0,487(5)	0,7525(15)	40(5)
O13	2a	0,8766(16)	0,510(4)	0,8489(15)	33(5)
O14	2a	0,0214(19)	0,020(5)	0,8479(19)	50(6)
O21	2a	0,7892(18)	0,961(5)	0,5049(16)	46(5)
O22	2a	0,8023(14)	0,964(4)	0,7180(15)	35(5)
O23	2a	0,0111(17)	0,964(5)	0,6027(17)	45(6)
O24	2a	0,8649(18)	0,488(4)	0,6036(15)	36(5)
O31	2a	0,7215(15)	0,460(5)	0,1784(17)	48(6)
O32	2a	0,6831(17)	0,460(4)	0,9691(13)	30(4)
O33	2a	0,4866(15)	0,448(5)	0,1055(17)	48(6)
O34	2a	0,6320(2)	0,986(4)	0,0812(16)	44(6)
O41	2a	0,5979(18)	0,507(5)	0,5534(17)	43(5)
O42	2a	0,5482(19)	0,038(5)	0,6719(18)	49(6)
O43	2a	0,4085(16)	0,504(4)	0,6870(18)	44(5)
O44	2a	0,6465(14)	0,522(3)	0,7692(14)	23(4)
N1	2a	0,2487(17)	0,946(5)	0,6199(14)	26(5)

$$a) \quad U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$$

Tabelle 6.144: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [Å²]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sb1	0,0167(7)	0,0148(8)	0,0286(8)	0,0002(7)	0,0018(6)	-0,0007(6)
Re1	0,0160(4)	0,0244(5)	0,0349(5)	0,0003(5)	0,0017(3)	0,0033(5)
Re2	0,0251(5)	0,0246(5)	0,0295(5)	0,0018(5)	0,0048(4)	-0,0008(5)
Re3	0,0188(4)	0,0217(5)	0,0293(4)	0,0040(5)	0,0032(3)	-0,0020(4)
Re4	0,0185(5)	0,0214(5)	0,0312(5)	-0,0036(5)	0,0010(4)	-0,0007(4)
O11	0,012(8)	0,045(12)	0,055(13)	-0,003(10)	0,014(8)	0,013(7)
O12	0,022(9)	0,057(14)	0,041(11)	0,020(10)	-0,009(8)	0,007(8)
O13	0,020(9)	0,023(9)	0,056(13)	0,005(9)	0,009(8)	0,018(7)
O14	0,042(12)	0,030(11)	0,078(18)	-0,014(12)	0,014(12)	0,008(9)
O21	0,038(11)	0,060(15)	0,039(11)	0,004(11)	0,003(9)	0,000(10)
O22	0,008(8)	0,051(12)	0,046(11)	0,001(9)	0,014(7)	-0,002(7)
O23	0,025(10)	0,050(13)	0,061(14)	0,003(11)	0,023(9)	-0,015(9)
O24	0,047(12)	0,017(9)	0,045(12)	0,012(8)	0,004(9)	-0,006(8)
O31	0,012(8)	0,070(16)	0,062(14)	0,006(12)	0,005(8)	0,004(9)
O32	0,039(10)	0,025(10)	0,026(9)	0,004(8)	0,009(7)	-0,002(8)

VI. Anhang

Tabelle 6.144: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]
(Fortsetzung)

O33	0,008(8)	0,066(16)	0,070(14)	0,001(12)	0,014(8)	0,001(9)
O34	0,074(15)	0,018(9)	0,042(12)	-0,004(9)	0,028(11)	-0,001(9)
O41	0,033(11)	0,052(13)	0,044(12)	0,010(10)	-0,003(9)	-0,015(9)
O42	0,053(14)	0,036(12)	0,059(15)	-0,002(11)	-0,015(12)	-0,009(10)
O43	0,016(9)	0,045(12)	0,069(15)	-0,022(11)	-0,016(9)	0,002(8)
O44	0,014(8)	0,015(8)	0,039(10)	0,006(8)	0,005(7)	0,004(7)
N1	0,022(10)	0,038(13)	0,017(9)	-0,023(10)	0,000(7)	0,007(9)

Tabelle 6.145: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in
(NH_4)[$\text{Sb}(\text{ReO}_4)_4$]

Sb1 -	O13	201,5(15)			
	O22	223,4(18)			
	O32	218,2(17)			
	O44	201,1(17)			
Re1 -	O11	167,1(21)	Re3 -	O31	169,5(22)
	O12	168,6(19)		O32	176,0(17)
	O13	181,1(16)		O33	171,3(17)
	O14	170,5(21)		O34	169,1(19)
Re2 -	O21	168,8(20)	Re4 -	O41	174,2(21)
	O22	177,4(18)		O42	170,2(23)
	O23	169,3(18)		O43	168,5(18)
	O24	171,2(18)		O44	179,7(18)
O11-Re1-O12	107,0(9)		O21-Re2-O22	111,1(10)	
O11-Re1-O13	114,6(8)		O21-Re2-O23	112,5(10)	
O11-Re1-O14	109,3(10)		O21-Re2-O24	106,4(10)	
O12-Re1-O13	111,9(9)		O22-Re2-O23	109,2(10)	
O12-Re1-O14	106,7(11)		O22-Re2-O24	107,4(9)	
O13-Re1-O14	106,9(9)		O23-Re2-O24	109,7(10)	
O31-Re3-O32	110,1(10)		O41-Re4-O42	107,6(11)	
O31-Re3-O33	111,2(10)		O41-Re4-O43	109,5(11)	
O31-Re3-O34	109,6(11)		O41-Re4-O44	112,2(8)	
O32-Re3-O33	112,4(10)		O42-Re4-O43	106,2(10)	
O32-Re3-O34	105,7(9)		O42-Re4-O44	108,6(9)	
O33-Re3-O34	107,4(11)		O43-Re4-O44	112,1(9)	

Tabelle 6.146: Kristallographische Daten von $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=748,85(19) pm b=777,52(19) pm c=993,6(2) pm $\alpha=101,04(3)^\circ$ $\beta=99,78(3)^\circ$ $\gamma=100,04(3)^\circ$
Molvolumen	164,94 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, $\lambda=71,07$ pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	$2,9^\circ < 2\theta < 48,4^\circ$
Rotationsbereich, φ - Inkrement	$0^\circ < \varphi < 250^\circ, 2^\circ$
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 8$ $-11 \leq l \leq 11$
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit	4 min
Detektorabstand	60 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	49,258 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	4379
Symmetrieunabhängige Reflexe,	1616
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1326
R_{int}	0,1807
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	1,035
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0981; 0,2355
R1; wR2 (alle Daten)	0,1047; 0,2454

Tabelle 6.147: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2 \text{ a)}$
Bi1	2i	0,33303(18)	0,78735(18)	0,19261(12)	24,9(5)
Re1	2i	0,2798(2)	0,19839(19)	0,47493(13)	23,3(5)
Re2	2i	0,7435(2)	0,2294(2)	0,23526(13)	28,1(6)
Re3	2i	0,7727(2)	0,7335(2)	0,00576(13)	25,2(6)
O1	2i	0,141(4)	0,623(3)	0,306(3)	32(6)
O11	2i	0,483(3)	0,235(3)	0,607(3)	31(6)
O12	2i	0,246(4)	0,991(4)	0,363(3)	41(7)
O13	2i	0,304(3)	0,356(3)	0,385(3)	27(5)
O14	2i	0,086(3)	0,204(3)	0,549(3)	26(5)
O21	2i	0,788(5)	0,412(4)	0,372(3)	50(8)
O22	2i	0,574(4)	0,064(4)	0,265(3)	42(7)
O23	2i	0,935(4)	0,151(4)	0,227(3)	43(7)
O24	2i	0,664(4)	0,282(4)	0,075(3)	44(7)
O31	2i	0,317(4)	0,466(3)	0,118(3)	32(6)
O32	2i	0,015(4)	0,750(4)	0,069(3)	43(7)
O33	2i	0,656(4)	0,731(4)	0,142(3)	35(6)
O34	2i	0,738(4)	0,908(4)	0,933(3)	47(7)

$$\text{a)} \quad U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[U_{11}(\text{aa}^*)^2 + U_{22}(\text{bb}^*)^2 + U_{33}(\text{cc}^*)^2 + 2U_{12}\text{aba}^*\text{b}^*\cos\gamma + 2U_{13}\text{aca}^*\text{c}^*\cos\beta + 2U_{23}\text{bcb}^*\text{c}^*\cos\alpha]$$

Tabelle 6.148: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	0,03216	0,03670	0,00522	0,00679	0,00087	0,00684
Re1	0,03108	0,03344	0,00520	0,00657	0,00057	0,00690
Re2	0,03476	0,03796	0,00816	0,00593	0,00030	0,00217
Re3	0,03023	0,03822	0,00636	0,00621	0,00044	0,00690
O1	0,05624	0,02839	0,02733	0,02012	0,02766	0,01846
O11	0,03147					
O12	0,04065					
O13	0,02749					
O14	0,02631					
O21	0,05024					
O22	0,04230					
O23	0,04349					
O24	0,04419					
O31	0,03198					
O32	0,04256					
O33	0,03532					
O34	0,04660					

VI. Anhang

Tabelle 6.149: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Re1 -	O11	176,9(25)	Bi1 -	O1	232,9(22)
	O12	172,4(29)		O11	228,1(25)
	O13	165,3(24)		O12	234,7(29)
	O14	173,4(24)		O22	245,3(28)
				O24	261,8(31)
Re2 -	O21	170,6(32)		O31	244,2(26)
	O22	174,7(28)		O32	242,5(29)
	O23	166,5(30)		O33	264,5(27)
	O24	174,7(31)			
Re3 -	O31	172,8(25)			
	O32	179,2(29)			
	O33	172,9(27)			
	O34	169,5(32)			
O11-Re1-O12		110,1(12)	O21-Re2-O22		108,3(14)
O11-Re1-O13		108,8(12)	O21-Re2-O23		109,7(15)
O11-Re1-O14		110,7(12)	O21-Re2-O24		111,7(15)
O12-Re1-O13		109,4(12)	O22-Re2-O23		109,0(14)
O12-Re1-O14		108,1(12)	O22-Re2-O24		109,1(14)
O13-Re1-O14		109,6(12)	O23-Re2-O24		108,8(14)
O31-Re3-O32		109,1(13)			
O31-Re3-O33		107,7(12)			
O31-Re3-O34		109,7(13)			
O32-Re3-O33		110,1(13)			
O32-Re3-O34		110,6(14)			
O33-Re3-O34		109,4(14)			

Tabelle 6.150: Kristallographische Daten von NaReO₄ und ihre Bestimmung

Gitterkonstanten	a=538,10 pm c=1176,8 pm
Molvolumen	51,3 cm ³ /mol
Zahl der Formeleinheiten	1
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I 4 ₁ /a
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α (Graphitmonochromator, λ =71,07 pm)
Temperatur	293 K
Meßbereich	3,8 < 2θ < 56,3
Rotationsbereich, φ - Inkrement	0° < φ < 250°, 2°
Indexbereich	-6 ≤ h ≤ 6 -6 ≤ k ≤ 6 -14 ≤ l ≤ 14
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit	5 min
Detektorabstand	60,0 mm
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallformoptimierung
μ	8,906 cm ⁻¹
Gemessene Reflexe	1651
Symmetrieunabhängige Reflexe,	171
davon mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$	158
R_{int}	0,0549
Strukturbestimmung	SHELXS97 und SHELXL97
Streufaktoren	Intern. Tables, Vol. C
Goodness of fit	0,921
R1; wR2 ($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	0,0144; 0,0360
R1; wR2 (alle Daten)	0,0159; 0,0375

Tabelle 6.151: Atomlagen und äquivalente Auslenkungsparameter für NaReO₄

Atom	Lage	x/a	y/b	z/b	$U_{eq} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$ ^{a)}
Re1	4b	0,5	0,75	0,125	11,5(4)
Na1	4a	0	0,25	0,125	17,2(15)
O1	16f	0,2689(6)	0,6225(7)	0,0417(4)	19,1(8)

^{a)} $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Tabelle 6.152: Koeffizienten der anisotropen Verschiebungsparameter [\AA^2]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Re1	0,0107(4)	0,0107(4)	0,0132(4)	0	0	0
Na1	0,018(2)	0,018(2)	0,016(3)	0	0	0
O1	0,0157(17)	0,0206(17)	0,0210(17)	-0,0034(18)	0,0067(17)	0,0051(16)

Tabelle 6.153: Ausgewählte internukleare Abstände [pm] und Winkel [°] in NaReO₄

Re1 -	O1	172,6(4) (4x)
Na1 -	O1	253,2(4) (4x)
	O2	266,0(4) (4x)
O11-Re1-O12	110,8(3)	
O11-Re1-O13	108,8(1)	
O11-Re1-O14	108,8(1)	
O12-Re1-O13	108,8(1)	
O12-Re1-O14	108,8(1)	
O13-Re1-O14	110,8(3)	

VII. Danksagung

Hiermit danke ich allen, die mich bei dieser Arbeit tatkräftig unterstützt haben:

Priv. Doz. Mathias S. Wickleder danke ich für die freundschaftliche Betreuung, die vielen, vielen Ratschläge, die unendliche Geduld beim korrigieren dieser Arbeit und die ausgezeichnete moralische Unterstützung und überhaupt.

Herrn Prof. Meyer für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und dem Interesse am Fortgang der Arbeit, trotz Hochzeit und Urlaub.

Dr. Claudia Wickleder für ihr Interesse, die vielen netten Gespräche, chemischer und menschlicher Natur.

Ina und Daniel, meine Laborkollegen aus 106, danke ich für die gute und lockere Atmosphäre, lustigen Zeiten und die vielen netten Gespräche.

Dr. Peter, Dr. Stephan, Dr. Niels, Dr. Dirk und allen anderen im Arbeitskreis danke ich für die lockere Atmosphäre.

Ich danke Catharina, auch wenn es leider nichts (mit dem englischen Abstract!) geworden ist.

Frank danke ich herzlichst für die gute Freundschaft und das gemeinsame Bestreiten des Studiums.

Ingrid und Ingo danke ich für die Messung am IPDS, sowie Regina für die Anfertigung der IR-Spektren und den DTA-Messungen.

Dr. D. Hinz – Hübner und H. Schumacher für die Messungen am Pulverdiffraktometer.

Ich danke natürlich meiner Frau Heike für die Liebe und das Verständnis in den stressigen Phasen der Arbeit. Ohne Dich würde es diese Arbeit nicht geben.

Und natürlich allen anderen, die jetzt nicht explizit genannt worden sind.

Danke.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt habe, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von den angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Priv. Doz. Mathias S. Wickleder betreut worden.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

M. S. Wickleder, S. Grupe, *Z. Krist.*, 17, **2000**, 133.

S. Grupe, M. S. Wickleder, *Z. Krist.*, 18, **2001**, 140.

S. Grupe, M. S. Wickleder, *ZAAC*, 628, **September 2002**.

Lebenslauf

Anschrift

Name:	Grupe
Vorname:	Sven
Adresse:	Johanna-Etienne-Str. 14 41468 Neuss
Telefon:	02131 – 930886

Persönliche Daten

Geburtsdatum:	30. Oktober 1973
Geburtsort:	Monheim am Rhein
Familienstand:	verheiratet
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulbildung

Juli 1980 – Juni 1984 Grundschule	Alexander von Humboldt
Juli 1984 – Juni 1993	Gymnasium Koblenzer Strasse, Düsseldorf, Abiturnote: befriedigend (2,8)

Wehrdienst

Juli 1993 – Juni 1994	Gem. Fla. Rak. Rgt. 100, Wuppertal
-----------------------	------------------------------------

Studium

WS 1994 – WS 2000	Chemie (Diplom), Mathematisch – Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität zu Köln
Diplomarbeit:	„Perchlorate des Ytterbiums“, Note: sehr gut (1,0)
Studienabschluss:	Diplom Chemiker, Gesamtnote: gut (1,9)